

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Mecanismo de Degradação da Goma Guar**  
**Submetida a Escoamento Turbulento**

***Mechanism of Degradation of Guar Gum***  
***Submitted to Turbulent Flow***

**Marcus Vinícius Lisboa Motta**

**Tese de Doutorado em Química**

**Vitória**  
**2019**

Marcus Vinícius Lisboa Motta

Mecanismo de Degradação da Goma Guar  
Submetida a Escoamento Turbulento

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:** Físico-Química de Soluções e Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Eustáquio Vinícius  
Ribeiro de Castro

**VITÓRIA**

**2019**

# **Mecanismo de Degradação da Goma Guar**

## **Submetida a Escoamento Turbulento**

Marcus Vinícius Lisboa Motta

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Aprovado em 16/04/2019 por:

---

**Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientador**

---

**Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Departamento de Química**

---

**Prof. Dr. Eloi Alves da Silva Filho**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Departamento de Química**

---

**Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**

---

**Prof. Dr. André Leibsohn Martins**  
**Petrobras - CENPES**

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Vitória, abril de 2019**

*“O sucesso nasce do querer, da determinação e da persistência em se chegar a um objetivo”.*

*(José de Alencar)*

*“Tudo posso naquele que me dá força”.*

*(Filipenses 4:13, Bíblia)*

*A Deus,  
a minha esposa Marisa e  
a meus filhos Rafael,  
Miguel e Vinícius.*

## AGRADECIMENTOS

*“Agradeço pela vida dos grandes amigos que Deus colocou em meu caminho. Sem estes, o trabalho não seria possível.”*

A Deus pela vocação, fortaleza e refúgio.

Aos meus amores, minha esposa Marisa e meus filhos Rafael, Miguel e Vinícius, por todo amor, carinho e apoio em todos os momentos.

Aos meus pais, pelo dom da vida e a meus irmãos Juliana e Leonardo, pela convivência.

Ao amigo e Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, por aceitar desafio em me orientar e pelo exemplo de dedicação ao serviço público.

Ao amigo e Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras, pelo compromisso com a pesquisa, disponibilidade e eficiência nos processos. Obrigado por fazer parte de todas as etapas deste trabalho.

Ao amigo e Prof. Dr. Bruno Venturini Loureiro por seu apoio, orientação e disponibilidade na área da Engenharia.

Ao amigo Emanuel José Bassani Muri por seu apoio e discussões em todas as etapas do trabalho.

Aos amigos Antônio Augusto (Guto) e Paulinho pelos ensaios no Laboratório de Instrumentação.

Ao Físico Daniel Fernandes Cipriano pelos ensaios de RMN e auxílio na análise dos dados.

Ao Prof. Jair Checon por disponibilizar o LMC para os ensaios de RMN.

A equipe do Laboratório LAMEFT pelo apoio nos ensaios Michell, Letícia, Guilhermes, Gabriel e Felipe.

Ao PPGQUI, NCQP, LMC, LAMEFT e CAPES por todo apoio prestado na minha formação.

A UCL - Faculdade do Centro Leste, Ângela, Carlos, Sandro, Bruno e Maurício (*in memoriam*) pelo incentivo no desenvolvimento do trabalho e motivação.

A Suzy pela dedicação e alegria em todos os momentos.

A Cristina pela disponibilidade.

E todos que me incentivaram e, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química ao qual sou vinculado.

## Curriculum Vitae

### *Formação acadêmica*

Doutorando em Química – 2016 a 2019. Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória - ES.

Mestre em química – área Química Inorgânica, 2010. Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória - ES.

Licenciado em Química, 1999. Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória - ES.

### *Atividades acadêmicas*

#### Artigos publicados durante o doutorado

1. Motta, M. V. L., Castro, E. V. R., Muri, J. E. B., Costalonga, M. L., Loureiro, B. V., Filgueiras, P. R. Study of the mechanical degradation mechanism of guar gum in turbulent flow by FTIR. *International Journal of Biological Macromolecules*, 121, 23 – 28, 2019.

2. Motta, M. V. L., Castro, E. V. R., Muri, J. E. B., Costalonga, M. L., Loureiro, B. V., Filgueiras, P. R. (2019). Thermal and spectroscopic analyses of guar gum degradation submitted to turbulent flow. *International Journal of Biological Macromolecules*, 131, 43 – 49, 2019.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Bandas de infravermelho em moléculas orgânicas.....	43
Tabela 2.1 - Estiramentos que presentes nas medidas das soluções .....	69
Tabela 3.1 - Porcentagem (%) em Massa da Goma Guar Extraída sob Escoamento Turbulento .....	79
Tabela 3.2 - Viscosidades intrínsecas e massas moleculares .....	81
Tabela 3.3 - Intensidades (áreas) desses picos do RMN para a Goma Guar .....	83
Tabela 3.4 - Comportamento térmico de amostras da goma guar submetidos a escoamento turbulento .....	84
Tabela 3.5 - Fluxo de calor no evento 1 (clivagem da ligação glicosídica) e no evento 2 (degradação oxidativa) .....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estrutura da Goma Guar .....	30
Figura 1.2 - Fluxograma das etapas envolvidas numa análise química .....	35
Figura 1.3 - Corpo em deformação quando aplicado uma taxa de cisalhamento .....	39
Figura 1.4 - Célula cone-placa dos sistemas de medidas dos reômetros rotacionais ....	40
Figura 1.5 - Alteração nos momentos magnéticos nucleares ocasionados pela aplicação do campo magnético $B_0$ .....	46
Figura 1.6 - Precessão de Larmor de um núcleo como o $^{13}\text{C}$ na presença de um campo externo .....	47
Figura 1.7 - Representação esquemática do movimento da magnetização decorrente da aplicação do campo $\vec{B}_1$ , (a) visto a partir do referencial do laboratório e (b) de um referencial que gira com frequência $\omega_0$ .....	48

Figura 1.8 - Efeito da técnica de MAS para a interação dipolar entre os núcleos de $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ .....	51
Figura 1.9 - Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo $\beta$ em relação ao campo magnético aplicado $B_0$ .....	52
Figura 1.10 - Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados .....	57
Figura 2.1 - Esquema da planta para montagem experimental para o estudo de redução de arraste em tubulação circular. (A) reservatório de armazenamento; (B) bombas centrífugas; (C) transdutores de pressão; (D) medidor de vazão eletromagnético; (E) chiller; (F) inversor de frequência; (G) multimedidor de consumo e potência .....	63
Figura 2.2 - Resíduo de goma guar degradada .....	65
Figura 2.3 - Amostras de resíduos da degradação da goma guar .....	66
Figura 2.4 - Amostras do polímero após a centrifugação ( 1 ) inicial, ( 2 ) 60 minutos, ( 3 ) 90 minutos e ( 4 ) 120 minutos.....	67
Figura 2.5 - Curva de fluxo para solução de guar goma a 20 °C em dois momentos ....	68
Figura 2.6 - Redução de arraste e diminuição da potência para a solução de guar goma ao longo do tempo a 20 °C .....	69
Figura 2.7 - Comparação dos espectros FTIR da goma guar inicial ( $T_0$ ) e com 60 minutos ( $T_{60}$ ) .....	70
Figura 2.8 - Degradação da goma guar ( I ) pela hidrólise da ligação glicosídica $\alpha$ (1→6) liberando a cadeia principal formada pela D - manose ( II ) e o monossacarídeo D – galactose ( III ) .....	71
Figura 2.9 - Mutarrotação do monossacarídeo D-galactose .....	72
Figura 3.1 - Extração da cadeia principal da goma guar .....	77
Figura 3.2 - Amostras secas utilizadas para as análises .....	77
Figura 3.3 - Amostras extraídas da cadeia principal goma guar degradada .....	79
Figura 3.4 - Gráfico de viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) pela concentração C para as três amostras .....	81
Figura 3.5 - Espectro de RMN de $^{13}\text{C}$ no estado sólido da goma guar .....	83

Figura 3.6 - Termograma DSC da goma guar antes e após o escoamento turbulento ..84

Figura 3.7 - Termogravimetria derivada (DTG) das amostras de Goma Guar .....86

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR - Attenuated total reflection

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CP - Polarização cruzada (*Cross Polarization*)

DR – Redução de arraste (*Drag Reducing*)

DRA – Agente Redutor de Arraste (*Drag Reducing Agents*)

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

DTG - Termogravimetria Derivada (*Derivative Thermogravimetry*)

FTIR – Infravermelho em Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared*)

GG - Goma Guar

LAMEFT - Laboratório de Métodos Experimentais e Fenômenos de Transportes

LMC - Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

MAS - Rotação em torno do ângulo mágico (*Magic Angle Spining*)

NCQP - Núcleo de Competências em Química do Petróleo

PAM - Poliacrilamida

PEO - Óxido de Polietileno

PPGQUI - Programa de Pós-Graduação em Química

Re – Número de Reynolds

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

XG – Goma Xantana (*Xanthan Gum*)

## RESUMO

Escoamentos turbulentos internos são comumente encontrados em aplicações industriais no transporte de fluidos. Este regime de escoamento associa-se a perdas adicionais de energia em relação ao escoamento laminar, devido à existência de estruturas dissipativas complexas no escoamento, e ao maior atrito sofrido pelo escoamento com as paredes internas da tubulação. Para manter tal regime, o escoamento principal deverá suprir a energia proveniente da unidade de bombeio. Nessa perspectiva, a redução da demanda por energia para promover escoamentos turbulentos internos pode ser feita por meio da injeção de aditivos redutores de arraste, normalmente, de natureza polimérica. Na condição estudada, os polímeros sofrem degradação mecânica e extraviam-se da capacidade de promover a redução do arrasto ao longo do tempo. Estudos indicam que a redução de arraste pode estar relacionada à flexibilidade do polímero e ao tamanho das macromoléculas do aditivo utilizado, as quais podem interagir com os vórtices e reduzir a dissipação da energia. Neste estudo, submeteu-se a solução aquosa do polissacarídeo goma guar 400 ppm a um regime de escoamento turbulento com o objetivo de acompanhar, numa planta experimental, os seguintes fenômenos: a degradação molecular, a redução de arraste e a demanda de energia. Para tanto, amostras de solução foram retiradas no decorrer de duas horas de escoamento, e o polissacarídeo foi isolado para a caracterização da degradação. A análise das amostras ocorreu por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e viscosidade em solução diluída. Constatou-se que a eficiência da redução de arraste promovida pela goma de guar é comprometida à medida que o polissacarídeo sofre degradação química, promovida pelo esforço mecânico. Como comprovação, a análise viscosimétrica da goma de guar mostrou a redução da massa molar no período. Mais adiante, as espectroscopias de FTIR e RMN indicam que a degradação mecânica promove a hidrólise da ligação  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) da cadeia principal com a (D)-galactose, devido ao aparecimento de grupo funcional carbonila. Por fim, a análise térmica revelou o decréscimo da estabilidade térmica do polissacarídeo pela diminuição da cadeia polimérica. A compreensão do referido mecanismo objetiva: a utilização de polímeros mais eficientes na redução de arraste e a redução da demanda energética em processos de bombeamento que se valem dessas macromoléculas redutoras de arraste.

**Palavras chave:** Goma guar; Redução de arraste; Degradação.

## ABSTRACT

Internal turbulent flows are commonly found in industrial applications in fluid transport. This flow regime is associated with additional energy losses in relation to the laminar flow due to the existence of complex dissipative structures in the flow and to the greater friction suffered by the flow with the internal walls of the pipe. In order to maintain this flow regime, the main flow must supply energy from the pumping unit. Reducing the demand for energy to promote internal turbulent flows can be done by the injection of drag reducing additives, usually polymeric in nature. In the studied condition the polymers undergo mechanical degradation and lose the ability to promote drag reduction over time. Studies indicate that the drag reduction may be related to the flexibility of the polymer and the size of the macromolecules of the additive used, which can interact with the vortices and reduce energy dissipation. In this study, the aqueous solution of the guar gum polysaccharide 400 ppm was subjected to a turbulent flow regime with the objective of monitoring, in an experimental plant, molecular degradation, drag reduction and energy demand. For this purpose, solution samples were removed during two hours of flow and the polysaccharide was isolated for characterization of the degradation. FTIR and NMR spectroscopy suggest that the mechanical degradation occurs with the hydrolysis of the  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) bond of the main chain with (D) -galactose due to the appearance of the carbonyl functional group. Thermal analysis revealed a decrease in the thermal stability of the polysaccharide by the decrease of the polymer chain. Finally, the understanding of this mechanism aims at the use of more efficient polymers in the reduction of drag and the decrease of the demand of energy in pumping processes that use these drag reducing macromolecules. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), solid state nuclear magnetic resonance (NMR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and viscosity in diluted solution were analyzed. It was characterized, that the drag reduction efficiency promoted by guar gum is compromised by the polysaccharide undergoes chemical degradation, promoted by mechanical stress. As evidence, the viscosimetric analysis of guar gum showed the reduction of molecular weight in the period. FTIR and NMR spectroscopy suggest that the mechanical degradation occurs with the hydrolysis of the  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) bond of the main chain with (D) -galactose due to the appearance of the carbonyl functional group. Thermal analysis revealed a decrease in the thermal stability of the polysaccharide by the decrease of the polymer chain. Finally, the understanding of this mechanism aims at the use of more efficient polymers in the reduction of drag and the decrease of the demand of energy in pumping processes that use these drag reducing macromolecules.

**Key words:** Guar gum; Drag reduction; Degradation.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO I – FUNDAMENTAÇÃO .....	17
1.1 INTRODUÇÃO .....	17
1.2 ESTRUTURA DA TESE .....	18
1.3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	19
1.3.1 Fluidos .....	19
1.3.2 Redução de Arraste .....	22
1.3.3 Agentes Redutores de Arraste .....	24
1.3.4 Mecanismos de Redução de Arraste.....	26
1.3.5 Degradação Polimérica .....	28
1.3.6 Goma Guar .....	29
1.3.7 Degradação da Goma Guar .....	32
1.4 MÉTODOS ANALÍTICOS .....	33
1.4.1 Viscosidade Intrínseca .....	36
1.4.2 Reologia .....	38
1.4.3 Espectroscopia da Região do Infravermelho .....	41
1.4.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^{13}\text{C}$ no Estado Sólido .....	44
1.4.5 Análise Térmica .....	54
1.5 OBJETIVOS .....	56
1.5.1 Objetivo Geral .....	56
1.5.2 Objetivo Específico.....	56
1.6 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES EXPERIMENTAIS .....	56

CAPÍTULO II - Estudo do Mecanismo de Degradação Mecânica da Goma de Guar em Escoamento Turbulento por FTIR .....	58
2.1 INTRODUÇÃO .....	59
2.2.OBJETIVOS .....	60
2.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	61
2.3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	61
2.3.1.1 BANCADA EXPERIMENTAL .....	61
2.3.1.2 PROCEDIMENTOS LABORATORIAIS .....	64
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	66
2.4.1 Aspecto da Amostra .....	66
2.4.2 Reologia .....	67
2.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	69
2.5 Conclusão .....	72
CAPÍTULO III - Análise Térmica e Espectroscópica da Degradação da Goma Guar Submetida a Escoamento Turbulento .....	74
3.1 Introdução .....	75
3.2 Objetivos Específicos .....	76
3.3 Metodologia .....	76
3.3.1 Viscosidade Intrínseca .....	77
3.3.2 RMN de <sup>13</sup> C no Estado Sólido .....	78
3.3.3 Análise Térmica .....	79
3.4 Resultado e Discussão .....	79
3.4.1 Massa Extraída .....	79



3.4.2 Viscosidade Intrínseca .....	80
3.4.3 RMN de $^{13}\text{C}$ no Estado Sólido .....	83
3.4.4 Análise Térmica .....	84
3.5 Conclusão .....	87
4. Conclusão Geral .....	88
5. Referências Bibliográficas .....	89

## CAPÍTULO I – Fundamentação

### 1.1 INTRODUÇÃO

Escoamentos internos e turbulentos são constatáveis em diversas aplicações industriais para o transporte de fluido ou para transferência de calor, como no transporte de líquidos e de sólidos em suspensão em dutos (BURGER e CHORN, 1980), na estimulação de poços de petróleo (SMITH e MONTGOMERY, 2015), em hidrelétricas, em sistemas de irrigação (SINGH, SINGH, DESHMUKH et al., 1985), em viaturas de combate a incêndio (BIZOTTO, ALKSCHBIRS e SABADINI, 2011), entre outros. Como as perdas de energia distribuídas para os escoamentos turbulentos são superiores às verificadas em escoamentos laminares, o transporte de fluido em regime turbulento demandará mais energia por unidade de massa transportada, se considerada uma tubulação análoga nos dois casos. Uma forma de refrear a energia por unidade de massa transportada em escoamentos turbulentos consiste no emprego de técnicas redutoras de arraste. Como comprovação teórica, Toms (1948) descobriu a técnica de redução de arraste em escoamento turbulento mediante adição de pequenas quantidades de polímeros com alta massa molar. Tal técnica vem sendo estudada, aperfeiçoada e aplicada nas indústrias para mitigar custos e ampliar a produtividade.

Atualmente, utilizam-se várias classes de substâncias químicas como redutoras de atrito hidrodinâmico. Dentre elas, há os polímeros sintéticos, os biopolímeros, a suspensão de fibras, as partículas sólidas e os sistemas micelares capazes de produzir macroestruturas denominadas *wormlike* (RODRIGUES, FOLSTA, MARTINS et al., 2016). Especificamente, os polímeros sintéticos e os biopolímeros são os mais estudados devido à maior eficácia na redução de arraste em meio aquoso. Para tanto, estes devem ter estrutura linear, ser flexíveis e contar com elevada massa molar (da ordem de  $10^6$  g mol<sup>-1</sup>). Contudo, os polímeros flexíveis têm a desvantagem de serem propensos a degradações química por esforços mecânicos e por variações térmicas (MORGAN e MCCORMICK, 1990).

O presente trabalho envolve uma das grandes áreas da Engenharia denominada Mecânica dos Fluidos. Como tais conteúdos não são comumente abordados na área de

Química, é imprescindível uma fundamentação teórica preliminar, que será apresentada nos subitens ulteriores.

Diversos polímeros já foram estudados com o objetivo de obter redução de arraste (LIM, CHOI e CHAN, 2005). No entanto, sua capacidade de redução de arrasto é reduzida significativamente à medida que os aditivos se degradam devido às forças mecânicas no escoamento turbulento, pois, neste regime de escoamento, os aditivos poliméricos são expostos a tensões de alongamento, bem como a fortes tensões de cisalhamento. Assim, a redução do arrasto empreendida por aditivos poliméricos tem aplicação industrial limitada por determinados intervalos de tempo. Sob tal ótica, compreender a origem dessa degradação é importante para direcionar pesquisas na área e intentar soluções mitigadoras dos problemas (SELLIN, HOYT, POLLERT et al., 1982; MOUSSA, TIU e SRIDHAR, 1994; HAN e CHOI, 2017). Diante da limitação da técnica de redução de arraste por biopolímeros, originada pela degradação das macromoléculas, o presente trabalho propõe um mecanismo de degradação da goma guar, usada como agente redutor de arraste. A falta de informações na literatura ou hipóteses não comprovadas experimentalmente sobre a degradação da goma guar, motivaram o desenvolvimento deste trabalho. A compreensão das ligações e das interações químicas quebradas são importantes para direcionar as pesquisas e para desenvolver polímeros mais eficientes na redução de arraste.

## **1.2 Estrutura da Tese**

A tese proposta envolve duas grandes áreas da ciência: Mecânica dos Fluidos e Química. Baseando-se nas diferenças entre as áreas, o Capítulo 1 apresenta uma fundamentação teórica para que tais áreas do conhecimento possam se complementar e promover uma análise mais completa. Nos Capítulos 2 e 3, são descritos os mecanismos de degradação da goma guar – submetida a escoamento turbulento – na forma de artigos publicados durante o período de desenvolvimento do trabalho.

De modo mais específico, o Capítulo 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o fenômeno da redução de arraste e sobre conceitos da área de Mecânica dos Fluidos,

não comumente estudados na área de Química. Além destes, uma revisão sobre as técnicas analíticas é realizada a fim de que pesquisadores da área de Fluidos possam compreender as ferramentas usadas pela Química para investigar a estrutura molecular.

Por outro lado, os Capítulos 2 e 3 apresentam os artigos publicados no *International Journal of Biological Macromolecules*, referentes aos trabalhos desenvolvidos nesta tese. No Capítulo 2, propõe-se o mecanismo de degradação da goma guar submetido a escoamento turbulento, baseado no comportamento reológico e nas análises espectroscópicas na região do infravermelho. No Capítulo 3, foram realizadas análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , técnicas termoanalíticas e viscosimétricas para comprovar a degradação molecular através de quebra de ligações de formação de novos grupos. Cada um dos procedimentos experimentais apresentados nos respectivos Capítulos 2 e 3 são seguidos dos objetivos específicos, dos procedimentos, resultados e discussões e a conclusão, para justificar o mecanismo de degradação proposto.

## **1.3 Fundamentos Teóricos**

### **1.3.1 Fluidos**

Fluido é uma substância que se deforma continuamente sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento (tangencial), não importa quão pequena seja tal tensão. Como o movimento do fluido continua sob a aplicação de uma tensão de cisalhamento, define-se, também, fluido como qualquer substância ou mistura que não sustente uma tensão de cisalhamento quando em repouso. Com efeito, conceituam-se os sólidos como sendo elásticos e os fluidos como sendo viscosos. Mais informalmente, é possível afirmar que os sólidos exibem “elasticidade”. Por exemplo, quando você dirige e passa sobre um buraco, o carro balança para cima e para baixo devido à compressão e à expansão das molas de metal da suspensão do carro. Por outro lado, os fluidos exibem efeitos de atrito interno para que os amortecedores da suspensão (contendo um fluido que é forçado através de uma pequena abertura à medida que o carro salta) dissipem energia devido ao atrito do fluido, que interrompe o movimento após algumas oscilações. Se seus

choques forem “disparados”, o fluido que eles contêm vazou de tal forma que quase não há atrito quando o carro pula, e ele salta várias vezes ao invés de parar rapidamente. A ideia de que substâncias podem ser categorizadas como sendo um sólido ou um líquido é válida para a maioria das substâncias, mas um certo número de substâncias exibe tanto elasticidade quanto atrito; elas são viscoelásticas. Muitos tecidos biológicos são viscoelásticos: como exemplificação, o líquido sinovial nas articulações dos joelhos humanos lubrifica essas articulações, mas também absorve parte do choque que ocorre durante a caminhada ou a corrida. O sistema de molas e de amortecedores que compreende a suspensão do carro também é viscoelástico, embora os componentes individuais não o sejam (FOX, MCDONALD, PRICHARD et al., 2018).

Como uma das propriedades dos fluidos, há o escoamento, que consiste na mudança de forma do fluido sob ação de esforços, resultado do processo de movimentação das partículas, umas em relação às outras e aos limites impostos. As forças envolvidas no escoamento de um fluido numa tubulação podem-se resumir em duas: as forças normais e as forças tangenciais. Em primeira instância, as forças normais são aquelas que dirigem o escoamento; já as forças tangenciais o retardam, pois dissipam a energia do escoamento na forma de calor devido à viscosidade do fluido, situação que, conseqüentemente, consome energia (BESSA, 2008).

Os fluidos mais comuns, tais como água, ar e gasolina, são chamados newtonianos, isto é, fluidos para os quais a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação. Por outro lado, fluidos em que a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação são chamados de não newtonianos. Para o fluido newtoniano, temos que

$$\tau \propto \dot{\gamma}$$

No qual a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é diretamente proporcional à taxa de deformação (cisalhamento) dada por  $\dot{\gamma}$ . A constante de proporcionalidade na Equação 1 é a viscosidade absoluta (ou dinâmica),  $\mu$ . Dessa forma, a lei de Newton da viscosidade para o escoamento unidimensional é dada por

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

Os fluidos não newtonianos são geralmente classificados como tendo comportamento independente ou dependente do tempo. Fluidos com o referido comportamento possuem inúmeras propostas de equações empíricas para modelar as relações observadas entre  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ . O modelo exponencial pode ser usado para muitas aplicações da engenharia, para o escoamento (Equação 2).

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (2)$$

Em que o expoente,  $n$ , é chamado de índice de comportamento do escoamento e o coeficiente,  $k$ , o índice de consistência. Para  $n = 1$  com  $k = \mu$ , temos a lei da viscosidade de Newton. Para que a tensão de cisalhamento,  $\tau$ , tenha o mesmo sinal da taxa de deformação,  $\dot{\gamma}$ , a Equação 3 é reescrita em função da viscosidade aparente do fluido,  $\eta = k|\dot{\gamma}|^{n-1}$ .

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (3)$$

A diferença significativa entre as viscosidades é que, enquanto  $\mu$  é constante (exceto para efeitos de temperatura),  $\eta$  depende da taxa de cisalhamento (FOX, MCDONALD, PRICHARD et al., 2018).

O escoamento pode ser classificado conforme seu regime: laminar ou turbulento. O regime laminar caracteriza-se pelo deslizamento em baixas velocidades de camadas paralelas de fluido durante o escoamento. Ao aumentar gradativamente a velocidade de escoamento, surgem estruturas denominadas vórtices, fato ocorrente quando as forças inerciais superam as forças viscosas a partir de uma relação entre ambas. Essas estruturas, submetidas a certas condições, dissipam energia e tornam o escoamento caótico, denotando o regime como turbulento. Em uma análise mais específica, o regime de escoamento pode ser determinado pelo número de Reynolds (Re): um parâmetro adimensional definido a partir da viscosidade, da massa específica, da velocidade característica do escoamento e da dimensão característica da geometria em que ocorre o escoamento. Em dutos, a transição do regime laminar para o regime turbulento é atingida para valores de Re maiores do que cerca de 2300 (FOX, MCDONALD, PRICHARD et al., 2018). O número de Reynolds (Re) foi determinado pela Equação 4.

$$\text{Re} = \frac{\rho \bar{V} D}{\eta} \quad (4)$$

No qual  $\rho$  e  $\eta$  são, respectivamente, a massa específica e a viscosidade aparente do fluido ( $\eta = \eta(\dot{\gamma}_c)$  e  $\dot{\gamma}_c$  é a característica de taxa de cisalhamento do fluxo),  $D$  é o diâmetro do tubo e  $\bar{V}$  a velocidade média do fluido no tubo. A característica de taxa de cisalhamento pode, geralmente, ser substituída por  $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$ , uma vez que o gradiente de velocidade próximo à parede em escoamento turbulento é alto. Pelo Princípio da Aderência, será próxima de zero.

### 1.3.2 Redução de Arraste

O regime de escoamento laminar ocorre quando as partículas de um fluido se movem ao longo de trajetórias bem definidas, apresentando lâminas ou camadas, cada uma preservada em sua característica de fluxo, sem a formação de vórtices (DOSUNMU e SHAH, 2014). Em contrapartida, o escoamento turbulento possui uma região de fluxo menos ordenada, na qual as partículas fluem aleatoriamente, o que resulta na formação de vórtice. Esse comportamento desordenado provoca atrito severo entre as partículas e a tubulação, fato desencadeador de significativa perda de energia, o que se configura como um problema em muitas áreas industriais relacionadas à engenharia, sobretudo, para o transporte de materiais líquidos como, por exemplo, o transporte de óleo através de oleodutos nas indústrias de petróleo e gás (SELLIN, HOYT, POLLERT et al., 1982; ROLLIN, DUBIEF e DOERING, 2011). O fenômeno, também chamado de arrasto ou de atrito hidrodinâmico (em meio aquoso), é potencializado por outros fatores, tais como viscosidade do fluido, tipo de material que reveste o tubo, o diâmetro do tubo e pela quantidade de conexões.

Desde que Toms (1948) observou o fenômeno de redução de arrasto, ou seja, a perda de energia num escoamento, a possibilidade de obter grandes reduções de atrito em escoamentos turbulentos pelo uso de soluções de polímeros e surfactantes chamou a atenção de muitos pesquisadores. No entanto, apesar de décadas de pesquisa, uma

compreensão integral dos fundamentos desse fenômeno ainda apresenta completude longínqua (RODRIGUES, FOLSTA, MARTINS et al, 2016).

Como exemplificação, a principal aplicação da técnica de redução de arrasto, em alta escala, é o transporte de óleo bruto através de um sistema de dutos no Alasca, conhecido como “Trans-Alasca Pipe Line”, um sistema com tubulações de 1,2 metros de diâmetros, extensão de aproximadamente 1300 km e com 12 estações de bombeamento. Segundo Burger e Chorn (1980), soluções com pequena quantidade de aditivos, mais especificamente, poliolefinas (solúveis em óleo) são injetadas antes das 12 diferentes estações de bombeamento com o objetivo de aumentar a vazão a uma queda de pressão constante, obtendo-se, assim, um ganho na produção de aproximadamente 30%. Além da “Trans Alaska Pipe Line”, existem outras aplicações da redução de arrasto em escoamento de óleo bruto através de oleodutos, como: Estreito de Bass na Austrália, Iraque-Turquia, extração de petróleo no mar em Mumbai e no mar do Norte (DUJMOVICH e GALLEGOS, 2005). Além das aplicações no escoamento de óleo, a redução de arrasto por meio de aditivos é também empregada com sucesso em diversas áreas e processos industriais. Fabula (1971) e Figueiredo e Sabadini (2003) investigaram o efeito da redução de arrasto em sistemas de combate a incêndios, em que o principal objetivo é utilizar a menor quantidade de energia para bombear a água e aumentar o alcance dos jatos aquíferos. Em outra perspectiva, Larson (2003) utilizou aditivos no casco de navios e verificou o aumento na velocidade da embarcação devido à redução do atrito do casco do navio com a água. A utilização de aditivos redutores de arraste em hidrelétricas e em sistemas de irrigação provocou o aumento da vazão de água. Na medicina, estudos demonstram que agentes redutores de arraste prolongam o tempo de sobrevivência de ratos com ataque agudo do miocárdio. Isso porque a administração aguda de polímeros redutores de arraste melhorou a função ventricular esquerda do rato, aumentando a eficiência do fluxo sanguíneo microvascular, devido à influência da mistura nas propriedades hidrodinâmicas (CHEN, ZHA, XIU et al., 2011).

As vantagens econômicas, como redução de consumo de energia, aumento da velocidade de fluidos em tubulações, melhoria do fluxo sanguíneo em artérias, aumento do alcance de jatos em sistemas de irrigação, hidrotransporte de sólidos, combate a



incêndios e processos de faturamento em poços de petróleo (RODRIGUES, FOLSTA, MARTINS et al, 2016), por exemplo, mostram a importância do estudo da redução de arrasto. Em contrapartida, muitas dificuldades envolvem o estudo sobre o fenômeno. Portanto, deve-se estudar melhor o mecanismo de ação dos aditivos a fim de extrair a máxima redução de arrasto. Ademais, estudos direcionados à concentração e às misturas de aditivos merecem destaque nas pesquisas para aplicações em setores que afetam a sociedade, como aumento da vazão em água de enchente para um escoamento mais rápido ou a utilização em estações de tratamento de esgotos, para diminuir o consumo de energia das bombas.

### **1.3.3 Agentes Redutores de Arraste**

Soluções contendo agentes redutores de arraste são preparadas, geralmente, com pequenas quantidades de polímero, na ordem de partes por milhão (ppm). A exemplo, há soluções aquosas ou solventes orgânicos que acomodam polímeros de cadeia linear e elevada massa molar média, na ordem de  $1 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  (PEREIRA, ANDRADE e SOARES, 2013). A depender das condições de escoamento, esses sistemas podem levar a 80% de redução de arraste em sistemas aquosos. Em solventes orgânicos, elevadas taxas de redução de arraste favorecem o transporte de petróleo e derivados (HAN e CHOI, 2017). Outrossim, qualidade do solvente e temperatura são variáveis que afetam a eficiência dos polímeros na capacidade de redução de arraste, devido à alteração na estrutura das macromoléculas e, por conseguinte, à interação das cadeias com os vórtices turbulentos (KIM, CHOI, SUNG et al., 2005).

Diversas pesquisas na literatura valem-se dos polímeros sintéticos poli(óxido) de etileno (PEO) e da poliacrilamida (PAM), como agentes redutores de arraste, por conta dos resultados expressivos (PEREIRA, ANDRADE e SOARES, 2013). Porém, apesar dos benefícios, os agentes redutores de arraste sintéticos não podem ser aplicados em determinadas situações, haja vista que são tóxicos ao ser humano e podem agredir o meio ambiente. Nesse contexto, surge a necessidade de pesquisar polímeros biodegradáveis a serem utilizados como substitutos dos polímeros sintéticos em certas

aplicações. Por isso, polímeros de base biológica têm atraído considerável atenção em muitas áreas, especialmente em decorrência do baixo impacto ambiental. Portanto, relevantes esforços têm sido efetuados na produção e na aplicação de polímeros biodegradáveis como substitutos dos tradicionais polímeros à base de petróleo (BEREZINA e MARTELLI, 2014; IWATA, 2015).

Além da toxidade, existe a preocupação quanto à resistência dos polímeros durante o escoamento, pois, a capacidade de redução de arrasto reduz significativamente ao passo que os aditivos se degradam devido às forças mecânicas no escoamento turbulento. Tal fenômeno ocorre uma vez que, neste regime de escoamento, os aditivos são expostos a tensões de tração, bem como a fortes tensões de cisalhamento. Em estudos prévios, é possível verificar que os polímeros rígidos apresentam melhores resultados ao longo do tempo de escoamento, ou seja, a perda em eficiência é menor para esse tipo de polímero (VIRK, 1975; WHITE e MUNGAL, 2008; LIM, CHOI e CHAN, 2005). Com isso, é importante que estudos se desenvolvam para investigar e para compreender o mecanismo de degradação dos agentes redutores de arraste. A redução de arraste ocorre, de forma significativa, em cadeias poliméricas com um tamanho mínimo, e aumenta com o tamanho desta, até um valor máximo. Durante o escoamento turbulento, sucede a diminuição da massa molar dos polímeros, desencadeada pelos esforços mecânicos exercidos sobre as macromoléculas (MORGAN e MCCORMICK, 1990).

Em tal abordagem, técnicas espectroscópicas e termoanalíticas são importantes ferramentas para entender o mecanismo de degradação polimérica. A fim de compreender o processo de degradação molecular, este trabalho utiliza técnicas termoanalíticas de DSC e TGA, técnicas espectroscópicas de FTIR e RMN e visossimétricas para caracterizar a degradação da goma guar, um biopolímero muito usado como redutor de arraste em escoamento turbulento, tendo como solvente a água.

### 1.3.4 Hipóteses de Redução de Arraste

O estudo Físico-Químico do fenômeno macroscópico causado pela adição pequenas quantidades de macromoléculas em solução é intrigante. Porém, deve-se salientar que parte sobre o fenômeno já foi elucidada, uma vez que a natureza da turbulência é um dos grandes desafios da física.

Em dutos, o regime de escoamento turbulento é atingido quando o número de Reynolds atinge valores a partir de 2300. Sobressaindo-se a este valor, pode-se observar o efeito da redução de arraste promovido pela adição de pequenas quantidades de polímeros. Os mecanismos que justificam a redução de arraste promovida pelas macromoléculas sugerem a interferência destas na produção, desenvolvimento ou transporte da turbulência. Com efeito, os principais modelos que explicam o fenômeno da redução de arraste podem ser separados por abordarem aspectos relacionados com escalas de comprimento, tempo e de energia (MORGAN e MCCORMICK, 1990).

As teorias de redução de arraste são divididas em duas linhas, associadas aos polímeros. A primeira foi proposta por Lumley (1973), que se pautou em efeitos viscosos. Essa linha de pensamento é seguida por vários outros pesquisadores, como Hinch (1977), Ryskin (1987), De Angelis, Casciola, L'Vov et al. (2004). A outra abordagem foi proposta por Tabor e De Gennes (1986) e fundamentou-se em efeitos elásticos.

A teoria viscosa postula que as macromoléculas poliméricas são inicialmente esticadas na subcamada de transição (onde as tensões viscosas e turbulentas coexistem), portanto, fora da subcamada viscosa. Nessa região, os vórtices são capazes de esticar completamente as moléculas do polímero, provocando um significativo aumento de viscosidade extensional da solução. Tal aumento nessa região provoca a supressão das flutuações turbulentas (que dissipam energia), o que provoca aumento da camada de transição e retração no domínio turbulento, reduzindo o arraste.

Em contrapartida, a teoria elástica considera que a energia elástica armazenada pelos polímeros parcialmente esticados é uma variável importante para a redução de arrasto, e o aumento da viscosidade é pequeno e insignificante. O efeito do polímero é

sentido apenas quando a energia elástica armazenada pelos polímeros parcialmente esticados se torna comparável à energia cinética da subcamada viscosa em uma escala de comprimento turbulento maior que a escala de Kolmogorov, que são escalas de dimensão, tempo e velocidade dos menores vórtices encontrados um escoamento turbulento. O esticamento do polímero faz a cascata de Kolmogorov ser interrompida precocemente, impedindo que os vórtices se dividam em outros menores, o que causa uma retração do domínio turbulento e, conseqüentemente, redução de arrasto.

Dubief, White, Terrapon et al. (2004) apresentaram uma nova proposta sobre o mecanismo de redução de arraste, através de simulações numéricas, nas quais foi avaliada a interação das moléculas de polímeros flexíveis com o escoamento turbulento. Segundo os autores, as moléculas do polímero, quando em solução escoando em regime turbulento, trabalham de forma organizada e cíclica, fato desencadeador do armazenamento de energia dos vórtices e da cessão energética para o escoamento na direção do escoamento médio. Os autores acreditam que o polímero armazena a energia das flutuações nas direções transversais e cede energia para direção principal do escoamento médio.

Pereira, Mompean, Thais et al. (2017), também em simulações numéricas de fluido, mostram que as interações entre o fluxo de cisalhamento médio, estruturas turbulentas e a expansão dos polímeros são elementos primordiais para compreender o comportamento transiente da redução de arraste. Segundo os autores, instantes após o início da simulação, a redução de arraste assume um valor negativo (aumento de arraste) antes de começar a aumentar e a atingir seu nível máximo. Quando a redução de arraste é mínima, os polímeros estão encolhidos e, inicialmente, a energia necessária para esticá-los vem principalmente do escoamento principal médio, o que causa diminuição da redução de arraste até seu valor mínimo e negativo, por retirar energia do fluxo principal. Após esse ponto, os polímeros começam a interagir com as estruturas turbulentas, que são parcialmente suprimidas, ocasionando um aumento de redução de arraste. Parte da energia armazenada pelas moléculas é, então, liberada para o escoamento principal, o que aumenta a redução de arraste para um nível máximo, enquanto a extensão do polímero diminui.

Os modelos propostos indicam que as macromoléculas são responsáveis pelo fenômeno da redução de arraste. Os polímeros sofrem tensões mecânicas – durante o escoamento turbulento – que alteram sua estrutura, através do ganho e da perda de energia. A depender do gradiente de energia envolvida no processo, as macromoléculas de elevada massa molar podem sofrer rupturas, assim, reduz-se o tamanho das moléculas e compromete-se a eficiência do fenômeno de redução do arraste.

### **1.3.5 Degradação Polimérica**

Um dos principais problemas da utilização dos polímeros como agentes redutores de arraste é o fenômeno da degradação das macromoléculas. Em relação aos agentes causantes, podem ser de ordem: biológica, química ou mecânica. As degradações biológicas são acarretadas por microrganismos como bactérias e fungos. Já as químicas podem ocorrer devido à presença de ácidos, metais, oxigênio e a altas taxas de salinidade no solvente. A degradação mecânica está relacionada às tensões cisalhantes do escoamento turbulento. Segundo White e Mungal (2008), devido às tensões do escoamento, esse fenômeno corresponde ao rompimento e, por consequência, à divisão das macromoléculas flexíveis em moléculas menores, implicando uma considerável perda de eficiência na redução de arraste. Merrill e Horn (1984) utilizaram técnicas de cromatografia de permeação em gel e verificaram que as cisões das macromoléculas ocorrem próximas ao seu ponto médio, demonstrando que a macromolécula está quase totalmente estendida quando ela se rompe. Os autores acreditam que a degradação ocorre quando as macromoléculas se encontram esticadas e alinhadas com o escoamento. Esse fato também é relatado por Odell, Keller e Miles (1983). Através de estudos sobre a degradação em soluções do poli (óxido) de etileno em escoamento turbulento em dutos, Paterson e Abernathy (1970) verificaram que, em Reynolds mais elevados, a degradação das moléculas era mais intensa e que as soluções se tornavam mais resistentes com o aumento da massa molar ou da concentração. Tais comportamentos também são observados por Moussa, Tiu e Sridhar (1994) ao realizarem experimentos similares com diferentes polímeros.

A literatura carece de uma análise Química, que proponha um mecanismo de degradação dos polímeros, usados como agentes redutores de arraste em escoamentos turbulentos. Por isso, a compreensão desses mecanismos permite o desenvolvimento de estudos que possam fortalecer as estruturas dos biopolímeros, tornando-os mais resistentes mecanicamente e o aumento da capacidade de redução de arraste ao longo do tempo.

Dentre as macromoléculas utilizadas como agentes redutores de arraste, temos a goma guar, goma xantana, poli(óxido) de etileno, poliacrilonitrila, entre outras. Esse trabalho apresenta o mecanismo de degradação da goma guar, quando utilizada como agente redutor de arraste, durante escoamento turbulento, através da quebra de ligações e da formação de moléculas menores e resíduos da degradação das macromoléculas.

### **1.3.6 Goma Guar**

A goma guar, também conhecida como goma de *Cyamopsis* ou farinha de guar, é derivada do endosperma moído da semente da planta guar (WHISTLER e HYMOWITZ, 1979; KAY, 1979; PREM, SINGH, GUPTA et al., 2005). Essa planta foi cultivada na Índia e no Paquistão durante séculos. Outrossim, também é cultivada no hemisfério sul em zonas semiáridas do Brasil, na Austrália e na África do Sul e no sul dos Estados Unidos, como o Texas e o Arizona. O grão de guar é composto por várias camadas, divididas proporcionalmente em casca (16 - 18%) no exterior, no germe (43 - 46%) e no endosperma (34 - 40%), que é composto por goma de guar (KAYS, MORRIS e KIM, 2006). Obtém-se a guar após a separação da casca e do germe. O endosperma é recuperado por peneiramento das frações mais finas do germe e da casca, e depois moído para obter goma de guar em pó. A goma guar pode ser adicionalmente purificada e clarificada por dissolução em água, precipitação e por recuperação com etanol ou isopropanol.

A goma guar é constituída, primordialmente, de polissacarídeos de alta massa molecular compostos de galactomananas, ou seja, polissacarídeos que possuem como cadeia principal (eixo estrutural) a (D)-manose, tendo como ramificações a (D)-galactose.

Os monossacarídeos constituintes da cadeia principal estão unidos por ligações glicosídicas  $\beta$ -D-manopiranosil (1  $\rightarrow$  4) e as ramificações unidas através de ligações glicosídicas  $\alpha$ -D-galactopiranosil (1  $\rightarrow$  6), conforme Figura 1.1. A proporção manose e galactose é aproximadamente 2 : 1. Pesquisas recentes salientam que as proporções estão na faixa de 1,6: 1 a 1,8: 1 (VIJAYENDRAN e BONE, 1984; MATHUR e MATHUR, 2005). A massa molar varia de 50.000 - 8.000.000 g.mol<sup>-1</sup>. A goma guar clarificada tem maior conteúdo de galactomananas e não contém mais a estrutura celular. Trata-se de um pó branco a branco amarelado, praticamente inodoro, com um sabor suave. A goma guar é insolúvel em solventes orgânicos, mas solúvel em água fria sem aquecimento para formar uma solução altamente viscosa. As soluções de goma guar possuem capacidade de tamponamento e são muito estáveis na faixa de pH 4,0 - 10,5 (BEMILLER e WHISTLER, 1993).

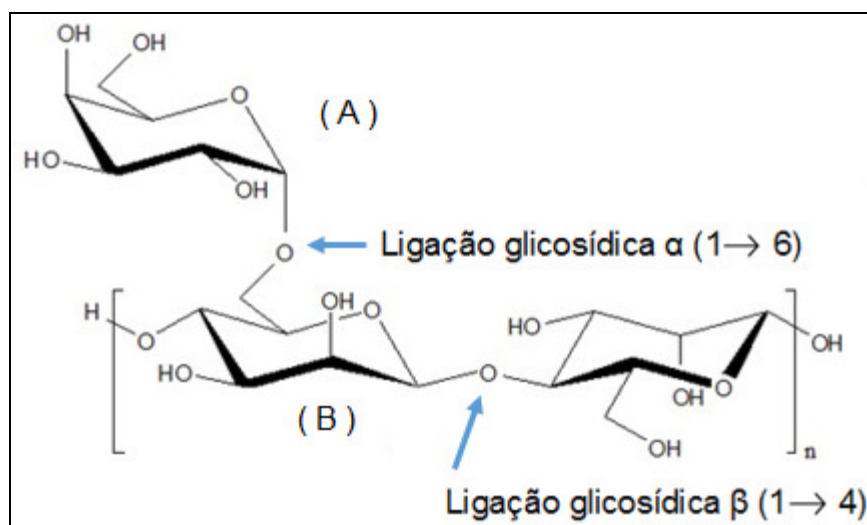


Figura 1.1. Estrutura do polissacarídeo Goma Guar formado pelos monossacarídeos, (A) D – Galactose e (B) D – Manose, unidos por ligações glicosídicas

Uma propriedade significativa da goma guar consiste na sua capacidade de se hidratar rapidamente em sistemas aquosos, a frio, para fornecer soluções altamente viscosas. A goma guar forma uma dispersão coloidal viscosa quando completamente hidratada: um sistema reológico tixotrópico, que é a designação dada para o fenômeno no qual um coloide muda sua viscosidade, seu estado de gel para sol ou sol para gel.

Trata-se da propriedade de um fluido não-newtoniano ou pseudoplástico que apresenta uma alteração dependente do tempo em sua viscosidade (GLICKSMAN, 1969). Tal como outras gomas, a viscosidade da goma guar depende do tempo de dissolução, temperatura, concentração, pH, força iônica e, também, do tipo de agitação. Schlakman e Bartilucci (1957) analisaram treze amostras comerciais diferentes e encontraram grande variação na propriedade de viscosidade, tamanho médio do polímero e taxa de hidratação (PARIJA, MISRA e MOHANTY, 2001).

A taxa de hidratação da goma guar varia significativamente com a granulometria. Para surtir tal efeito, deve-se aguardar algumas horas, em aplicações práticas, para atingir a viscosidade máxima. A taxa de hidratação depende em grande parte do tamanho das partículas do pó de goma de guar. Assim, para viscosidade inicial rápida, a goma guar de malha muito fina está disponível (GLICKSMAN, 1969). No entanto, ainda é necessário um intervalo de tempo considerável para atingir a máxima hidratação e viscosidade.

A solução de goma guar mostra um aumento da viscosidade, mesmo em concentrações muito baixas. As viscosidades da solução de goma guar aumentam proporcionalmente com aumentos na concentração de goma guar (MORRIS, CUTLER, ROSS-MURPHY et al., 1981; ROBINSON, ROSS-MURPHY e MORRIS, 1982). Isto ocorre devido à interação da cadeia lateral de galactose da molécula de goma guar com a molécula de água. O aumento na concentração de goma guar amplia a interação intermolecular da cadeia ou o enovelamento, o que suscita o aumento da viscosidade (ZHANG, ZHOU e HUI, 2005).

As viscosidades reduzem-se com o aumento da taxa de cisalhamento, a uma temperatura constante, para soluções de diferentes concentrações de goma guar (SRICHAMROEN, 2007).

As soluções de goma guar são estáveis em uma ampla faixa de pH de 1,0 - 10,5. Isto é devido ao seu caráter não-iônico e sem carga aparente. Além disso, a viscosidade final da goma guar não é afetada pelo pH, mas a taxa de hidratação mostra variação com qualquer mudança em pH. A hidratação mais rápida é alcançada em pH 8 - 9, no entanto, a taxa de hidratação mais lenta ocorre em pH acima de 10 e abaixo de 4 (CARLSON, ZIEGENFUSS e OVERTON, 1962).



### 1.3.7 Degradação da Goma Guar (GG)

Estudos sobre GG são amplos na literatura, porém, quando se trata da degradação mecânica, numa visão molecular, utilizando-se redutores de arraste, os estudos são escassos. Em contrapartida, deve-se ponderar que hipóteses sem comprovação experimental já são propostas (SOARES, SANDOVAL, SILVEIRA, et al. 2015) e modelos empíricos já são desenvolvidos para estudar o fenômeno.

Para Pereira, Andrade e Soares (2013) e Soares, Sandoval, Silveira, et al. (2015), a degradação polimérica é uma característica dos polímeros flexíveis. Os autores, ainda, supõem que as moléculas dos polímeros rígidos – goma xantana (XG), por exemplo – interagem por meio de forças intermoleculares e formam agregados (cadeias moleculares). Com isso, quando a solução é submetida ao escoamento turbulento, as tensões de cisalhamento quebram tais ligações, causando a desagregação das moléculas e, conseqüentemente, diminuindo seu comprimento médio, fator que provoca perda de eficiência da solução. Há, ademais, deduções e definições não usadas na Química, que relacionam cisões e degradações às ligações químicas ou interações intermoleculares. Coelho (2016), em seus estudos de redução de arrasto com mucilagem e fibra de quiabo, propôs que a diminuição da redução de arraste seja devido a essa teoria proposta por Soares, Sandoval, Silveira, et al. (2015), em que, preliminarmente, duas moléculas de um polímero rígido estão conectadas por forças intermoleculares (em repouso) e, após a aplicação de uma tensão de deformação (escoamento), ocorre a desaglomeração ou a desagregação das moléculas.

Hong, Zhang, Choi, et al. (2009), por outro lado, estudaram a degradação mecânica da goma guar através de medidas reológicas. A partir das referidas medidas, apresentaram-se modelos matemáticos a fim de correlacionar a redução de arrasto ao tempo e à degradação mecânica. O aspecto químico da degradação, contudo, não foi abordado. Assim, conforme os trabalhos citados, o mecanismo de degradação da goma guar, submetido a escoamento turbulento, não é explicado. Isso porque a degradação molecular é apresentada de maneira subjetiva, com conceitos não empregados em trabalhos da área de Química, tampouco aplicados a tal área do conhecimento.

Diante do exposto, este trabalho apresenta o mecanismo químico de degradação da goma guar, em meio aquoso, submetido a escoamento turbulento, através de técnicas

espectroscópicas, termoanalíticas e viscosimétrica. A capacidade de redução de arrasto diminui à medida que os polímeros se degradam, devido às forças mecânicas nos escoamentos turbulentos, pois, neste regime de fluxo, os aditivos poliméricos são expostos a tensões de alongamento, bem como a fortes tensões de cisalhamento. Consequentemente, a redução do arrasto tem limitado sua aplicação industrial a curtos espaços de tempo (ODELL e KELLER, 1986; MOUSSA, TIU e SRIDHAR, 1994; PEREIRA, MOMPEAN, THAIS et al., 2017).

## 1.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Métodos analíticos são definidos como o conjunto de técnicas permissivas do conhecimento qualitativo e/ou quantitativo com relação à composição de um certo material. Tais métodos englobam processos físicos, químicos e radiométricos, conduzidos em laboratório ou *in loco* para fornecer um resultado analítico. Esses processos, descritos na Figura 1.2, podem incluir preparação de amostra, dissolução, separação química, montagem para análise, quantização e cálculos analíticos.

Para análises quantitativas típicas, os resultados são calculados a partir de duas medidas. A primeira é a massa ou o volume da amostra do componente da amostra em análise (analito). A segunda é a medida de alguma grandeza proporcional à quantidade do analito contido na amostra, como massa, volume, intensidade da luz ou carga elétrica. Esta última medida completa a análise e é a responsável pela classificação do método de acordo com a natureza da medida. Métodos gravimétricos, volumétricos, eletroanalíticos e espectroscópicos são exemplos de técnicas analíticas. Destaca-se, ainda, um grupo de métodos variados que incluem medidas de grandezas como massa-carga de moléculas por espectroscopia de massas, calor de reação, condutividade térmica de amostras, atividade óptica e índice de refração.

As técnicas analíticas podem ser empregadas para o estudo da degradação de polímeros, ou seja, qualquer reação química que altera a característica de interesse de um material polimérico ou de um composto polimérico. Métodos termoanalíticos, espectroscópicos e técnicas de determinação da massa molar média, são exemplos de técnicas analíticas empregadas para estudar a degradação de polímeros. Os principais métodos térmicos usados em estudos de degradação são a termogravimetria, TGA, e a

calorimetria diferencial exploratória, DSC. A técnica espectroscópica mais utilizada é o infravermelho, porém a ressonância magnética nuclear fornece informações determinantes para os mecanismos de degradação. E a determinação da massa molar média de um polímero ao longo de um determinado período é uma indicação direta da ocorrência de quebra de ligações na sua cadeia principal.

Este trabalho utilizou duas técnicas espectroscópicas: ressonância magnética nuclear (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) e infravermelho (FTIR); e duas técnicas termoanalíticas: análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial exploratória (DSC), além de viscosimetria e reologia. Como a tese abarca duas grandes áreas – Química e Mecânica dos Fluidos –, as técnicas analíticas são apresentadas de forma detalhada para que os leitores das duas áreas possam assimilar os dois conteúdos, que se completam.

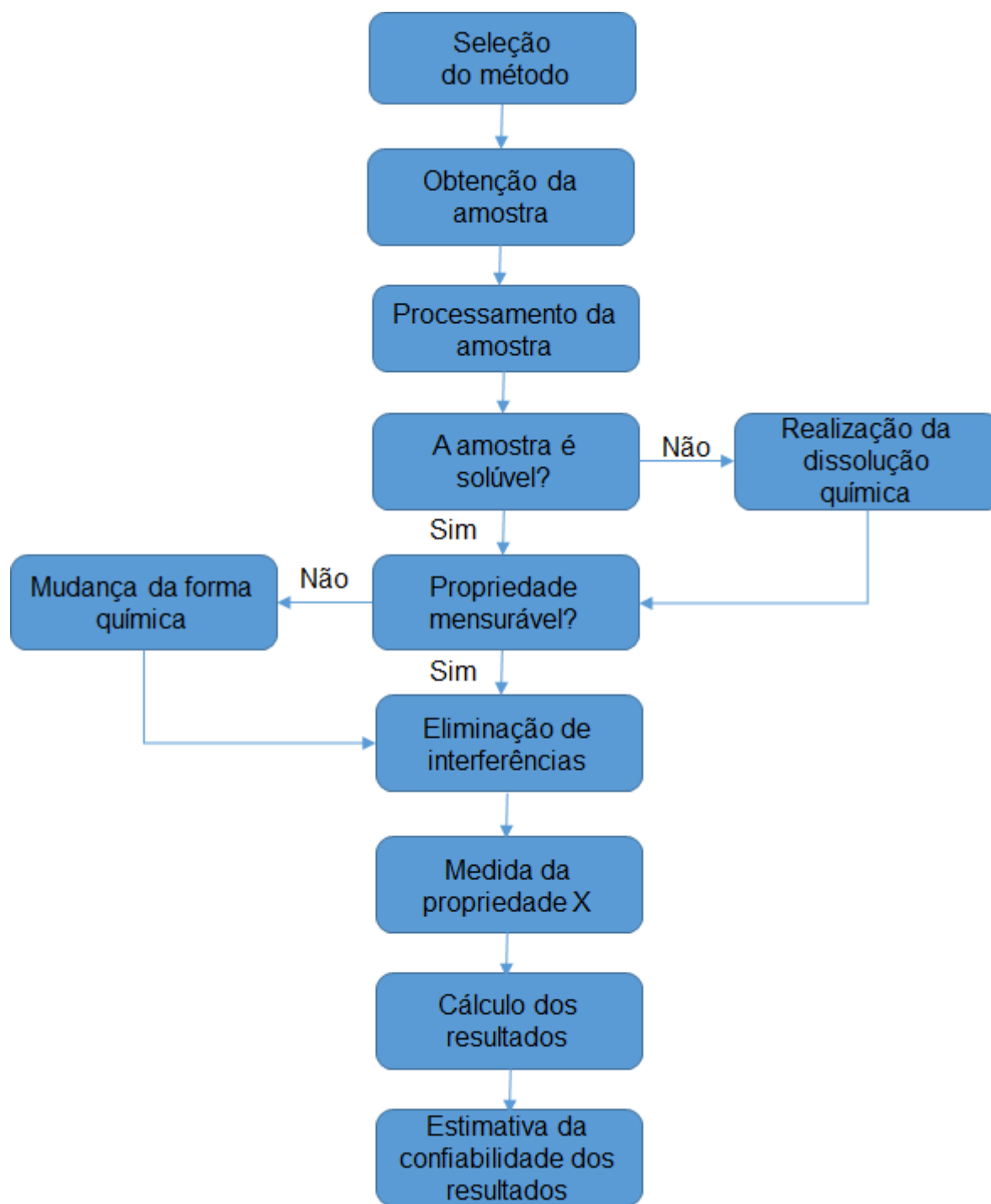


Figura 1.2. Fluxograma das etapas envolvidas numa análise química (SKOOG, WEST, HOLLER et al., 2006).

### 1.4.1 Viscosidade Intrínseca

As galactomananas, como muitos outros polissacarídeos naturais, tendem a ser polidispersas e, conseqüentemente, não podem ser descritas com precisão por uma única massa molecular. Em vez disso, são obtidas massas moleculares médias, cujos valores são dependentes das técnicas utilizadas.

Assim como na maioria dos hidrocolóides, a solução de goma guar tem comportamento não newtoniano. Ou seja, as cadeias longas do polímero tendem a se orientar na direção do fluxo, o que geralmente caracteriza o comportamento antedito. Quando a tensão de cisalhamento se eleva, a resistência ao escoamento (viscosidade aparente) diminui significativamente. Quando a tensão de cisalhamento é menor, a viscosidade aparente é alta porque, com a orientação aleatória das macromoléculas, a resistência ao escoamento aumenta.

As curvas de escoamento podem trazer informações importantes sobre o escoamento, como a adequação a um modelo de escoamento e a influência de fatores como temperatura, concentração, presença e tamanho das partículas em suspensão; e sobre as propriedades reológicas, a reologia em regime estacionário também é uma ferramenta básica para obter informações acerca da estrutura do polímero, devido à sua conformação e à sua interação com outros componentes do sistema (HOLDSWORTH, 1993; RAO e RIZVI, 1991).

As análises realizadas em estado estacionário, com soluções diluídas, dão resultados específicos para caracterização dos polímeros, como a massa molecular, que pode ser obtida a partir da viscosidade intrínseca. A viscosidade intrínseca, por sua vez, é, não raro, usada no estudo de alterações conformacionais de polímeros pela simplicidade das medidas. Ela fornece o volume hidrodinâmico efetivo de uma macromolécula isolada e seu valor depende da massa molecular, da estrutura e da conformação do polímero e da qualidade do solvente. A grandeza  $[\eta]$  é de volume por unidade de massa, logo, ela também é chamada de volume hidrodinâmico efetivo específico, que é uma forma mais coerente de denominar esse parâmetro. Neste trabalho será adotado o termo viscosidade intrínseca, pois trata-se da denominação mais usada e cabível.

A teoria proposta por Huggins (1942) é a forma mais tradicional que permite determinar informações a respeito do grau de interação entre as moléculas (MORRIS, CUTLER, ROSS-MURPHY et al., 1981). A grandeza obtida pela medida de Huggins é a constante  $K$ , que expressa quanto a viscosidade do sistema deve aumentar ou diminuir devido às interações entre as cadeias adjacentes, com a concentração (ELFAK, PASS, PHILLIPS et al., 1977).

Os métodos viscosimétricos são baseados no fato de que a viscosidade de um líquido ao qual um polímero é adicionado aumenta proporcionalmente com o volume do polímero. A viscosidade fornece uma riqueza de informações relativas ao tamanho da molécula de polímero em solução, incluindo os efeitos sobre as dimensões da cadeia do polímero, estrutura, forma molecular, grau de polimerização e interações polímero-solvente. Mais comumente, no entanto, é usada para estimar a massa molar de um polímero. Isso envolve o uso de equações semi-empíricas que devem ser estabelecidas para cada análise de sistema polimérico, solvente e temperatura de amostras cujas massas molares são conhecidas (KWAAMBWA, GOODWIN, HUGHES et al. 2007).

Usando um viscosímetro capilar Ostwald Cannon-Fenske, as viscosidades cinemáticas foram obtidas pela multiplicação do tempo médio de escoamento, em segundos, pela constante do capilar, utilizado a 25°C. Como as concentrações das amostras são baixas, é plausível supor que as massas específicas do solvente e todas as soluções sejam as mesmas. Assim, para obterem-se as viscosidades relativas, foram utilizados apenas os quocientes das viscosidades cinemáticas. A viscosidade aparente,  $[\eta]$ , é um parâmetro conveniente e útil no estudo de soluções diluídas de polímeros. Seu valor é uma medida do volume hidrodinâmico ocupado pelas moléculas individuais do polímero isoladamente (RICHARDSON e KASAPIS, 1998). Portanto, há uma relação direta com a massa molecular ( $M_v$ ) (PICOUT e ROSS-MURPHY, 2007). Como comprovação, a Equação (5) de Mark-Houwink fornece essa associação:

$$[\eta] = kM_v^\alpha \quad (5)$$

Os parâmetros  $K$  e  $\alpha$  são únicos para cada combinação de polímero e solvente e foram obtidos de Robinson, Ross-Murphy e Morris (1982). Para a goma guar, essas constantes, obtidas pelos autores, têm valores de 0,038 mL/g e 0,732, respectivamente.

O método para determinar  $[\eta]$  é a extrapolação, para a concentração ( $C$ ) tendendo a zero, na Equação empírica de Huggins (6) (1942).

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + K [\eta]^2 C \quad (6)$$

Em que  $\eta_{sp}$  é a viscosidade específica obtida a partir da solução diluída do polímero e das viscosidades aparentes do solvente ( $\eta$  e  $\eta_s$ , respectivamente) com a Equação 7:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_{rel} - 1 \quad (7)$$

Em que se tem a viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) dado pela Equação 8.

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_s \quad (8)$$

A extrapolação para a diluição infinita é determinada a partir do gráfico de  $\eta_s$  versus  $C$  ou  $\ln(\eta_{rel}) / C$  versus  $C$ .

### 1.4.2 Reologia

O segmento da física que estuda a deformação e o escoamento de materiais, ou seja, analisa a resposta dos materiais a perturbações mecânicas – tais como compressão, extensão e cisalhamento – é denominada Reologia. Tais materiais podem ser sólidos, líquidos ou gases.

O estudo reológico se desenvolve sob medidas da Tensão de Cisalhamento ( $\tau$ ), Taxa de Cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e Viscosidade Dinâmica ou Aparente ( $\eta$ ) para a obtenção das Curvas de Fluxo e Viscosidade, feitas em reômetros (FOX, MCDONALD, PRICHARD et al., 2018).

Ao se aplicar uma tensão de cisalhamento sobre um material, pode ocorrer uma deformação ( $\dot{\gamma}$ ). Para realizar um tratamento dimensional, será usado o modelo de placas paralelas (Figura 1.3) e as relações entre  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$  para descrever a aplicação de uma tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento em um líquido.

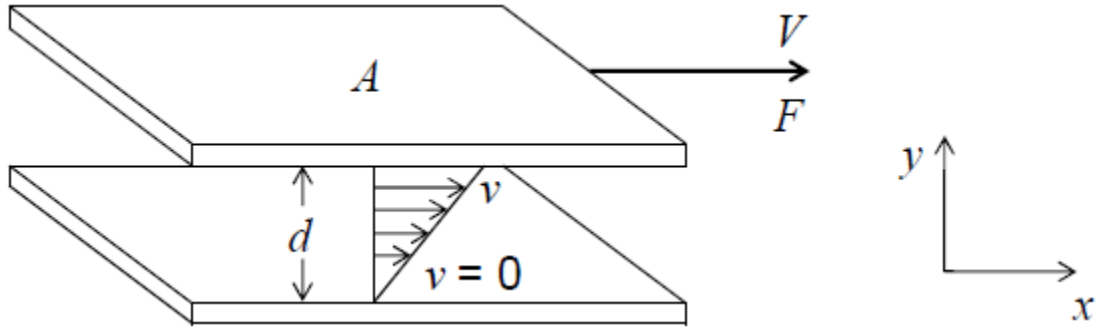


Figura 1.3. Corpo em deformação quando aplicado uma taxa de cisalhamento (FOX, MCDONALD, PRICHARD et al., 2018).

A tensão de cisalhamento aplicada,  $\tau$ , é definida como a relação de força cisalhante ( $F$ ) e área ( $A$ ), dado pela Equação 9.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (9)$$

O modelo apresentado considera a amostra preenchendo o espaço entre duas placas paralelas, separadas por uma distância  $d$ . Ao se aplicar uma força  $F$  na placa superior, um deslocamento relativo entre uma placa em relação à outra é observado. A distância entre as placas fixa e móvel será responsável pela velocidade de lâminas paralelas da amostra. A velocidade da lâmina de amostra, em contato com a placa superior, será máxima e a velocidade de lâmina de amostra, em contato com a placa inferior, será zero.

A lei básica que governa o escoamento de um líquido ideal é dada pela igualdade representada na Equação 10.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (10)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\eta$  é uma constante de proporcionalidade (viscosidade dinâmica) característica do fluido (Pa.s) e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ), esta é a variação da velocidade de um elemento de dimensão infinitesimal do material em relação ao tempo. A viscosidade é definida como a resistência que um fluido possui ao escoar quando submetido a um fluxo.



A reologia é uma ciência de grande aplicação em processos industriais, como transporte de líquidos e envasamento. Nos processos de redução de arraste, a reologia fornece informações microscópicas e macroscópicas do sistema em estudo.

Os reômetros com tensão controlada são os equipamentos mais usados para a realização de medidas reológicas. As células de medidas são compostas por uma peça fixa (base) e uma móvel (rotor). O rotor controla a velocidade, que pode ser constante ou programada, e a peça fixa é envolvida por um preciso controle de temperatura. O líquido é forçado a fluir entre as peças fixa e móvel. Um torque gerado pela resistência do líquido cisalhado, relacionado com a viscosidade, é gerado sobre o rotor de forma a contrariar o torque produzido por ele no líquido. O torque é medido por um detector entre a haste móvel e o motor. A medida é diretamente proporcional à viscosidade da amostra (SCHRAMM, 2000).

Neste trabalho, a célula do sistema de medição foi do tipo cone-placa, conforme a Figura 1.4.

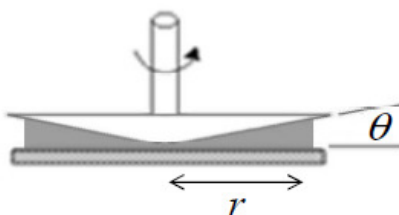


Figura 1.4. Célula cone-placa dos sistemas de medidas dos reômetros rotacionais. SCHRAMM, 2000

Dentre as diversas aplicações das medidas reológicas, destaca-se a determinação da redução de arraste em soluções aquosas ou em solventes. Kim, Lim, Choi et al. (2002) apresentam um estudo da redução de arraste em soluções aquosas, tendo a goma guar como agente redutor de arraste em concentrações variadas. A maior redução de arraste manifesta-se em soluções de maior concentração, ou seja, de 400 ppm (KIM, LIM, CHOI et al., 2002). A concentração de 400 ppm utilizada neste trabalho de avaliação da degradação da goma pautou-se, então, no estudo antedito.

Uma variedade de sistemas químicos é estudada por reologia, dentre as quais se destacam coloides ou soluções surfactantes, polímeros ou, até mesmo, ambos.

### 1.4.3 Espectroscopia da Região do infravermelho

Os métodos espectroscópicos podem ser uma alternativa eficaz na caracterização de moléculas como meio de monitoramento e determinação de parâmetros físico-químicos devido à sua potencialidade, praticidade e rapidez analítica. A análise espectroscópica relaciona-se à medida da intensidade de absorção ou emissão de radiação eletromagnética, por uma amostra a ser analisada. À medida que as moléculas são submetidas a uma radiação eletromagnética específica, ocorrem as transições entre estados quânticos, correspondentes a dois diferentes estados de energia interna. A diferença entre tais estados refere-se à frequência da radiação emitida ou absorvida por um quantum (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2006).

Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas espectroscópicas para caracterizar a degradação da goma guar: infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN).

A espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, é um método sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. A técnica detecta os movimentos vibracionais das ligações químicas do composto em análise. Como cada grupo químico absorve a energia vibracional de um valor específico, é possível diferenciá-los pelo espectro de infravermelho. Além disso, a técnica fornece informações sobre as interações entre esses grupos químicos (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ et al., 2010).

Espectroscopia de infravermelho na região do médio - MIR (do inglês, *Mid Infrared*) compreende a região de comprimentos de onda  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Trata-se de método de caracterização molecular secundária amplo e bem aceito. Teoricamente, esses espectros são ricos em informação. As vibrações moleculares são definidas pela massa dos átomos e pela força de ligação entre eles, que aumenta com a resistência de união e diminui com a massa atômica. Outrossim, as vibrações são sensíveis às mudanças de interação intramoleculares e intermoleculares (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ et al., 2010).

O acessório de ATR (Attenuated Total Reflection) opera na medição das mudanças ocorrentes em um feixe de infravermelho, refletido internamente quando entra em contato com uma amostra. O ATR é usado para se obterem espectros IR de melhor

qualidade de polímeros em forma de filmes, folha plana, líquido ou em solução, em que as amostras analisadas devem estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal (ZnSe, ZnS, KRS-5, Si, Ge ou Safira). O acessório é instalado no local da amostra no espectrômetro, normalmente adaptado à configuração específica de cada espectrofotômetro comercial. O diferencial do acessório é o cristal, cujo material deve ser transparente à radiação infravermelho, apresentar alto índice de refração na faixa do infravermelho e um determinado ângulo de incidência da radiação.

O uso do ATR é muito prático, rápido, não destrói a amostra e dispensa a prévia (da amostra) na maioria das vezes; por isso, é um mecanismo amplamente difundido de obtenção de espectros IR de polímero. O espectro de referência é obtido com o acessório contendo o cristal limpo, seco e sem amostra (KAWANO, 2007).

Praticamente todas as substâncias que possuem ligações covalentes, sejam inorgânicos ou orgânicos, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas, como exemplo temos os polímeros, estão em constantes movimentos axiais e angulares. A radiação no infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada ao redor das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro. Cada tipo de ligação apresenta sua própria frequência de vibração. Os espectros na região do infravermelho, normalmente, são representados como o inverso do comprimento de onda, expresso em  $\text{cm}^{-1}$ . Estes podem ser divididos em três regiões principais: a de infravermelho-distante ( $<400 \text{ cm}^{-1}$ ), de infravermelho-médio ( $400 < \text{cm}^{-1} < 4000$ ) e de infravermelho-próximo ( $4000 < \text{cm}^{-1} < 13000$ ). O espectro de infravermelho médio pode ser dividido em quatro zonas e, a natureza da frequência de um grupo funcional pode ser determinada pela zona em que este está localizado. As zonas são generalizadas como: a zona de estiramento X-H ( $2500 < \text{cm}^{-1} < 4000$ ), a zona da ligação tripla ( $2000 < \text{cm}^{-1} < 2500$ ), a zona da ligação dupla ( $1500 < \text{cm}^{-1} < 2000$ ) e a

zona da impressão digital, *fingerprint*, ( $600 < \text{cm}^{-1} < 1500$ ), conforme Tabela 1.1 (STUART, 2007).

Os carboidratos como as gomas, amido e celulose consistem em polissacarídeos contendo uma grande quantidade de grupos OH. Os polissacarídeos apresentam bandas largas e intensas próximo de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  pelo estiramento de O-H e, próximo de  $1080 \text{ cm}^{-1}$  pelo estiramento de C-O.

Tabela 1.1. Bandas de infravermelho em moléculas orgânicas (STUART, 2007).

N <sup>os</sup> de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3700-3600	Estiramento O-H
3400-3300	Estiramento N-H
3100-3000	Estiramento C-H aromático
3000-2850	Estiramento C-H alifático
2300-2050	Estiramento $\text{C}\equiv\text{C}$
2300-2200	Estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$
1830-1650	Estiramento $\text{C}=\text{O}$
1650	Estiramento $\text{C}=\text{C}$
1500-650	Zona “impressão digital” (os picos característicos aparecem nesta zona)

A intensidade de uma banda de absorção no infravermelho depende da mudança no momento dipolar durante a vibração: uma mudança grande no momento dipolar fornecerá um aumento forte na absorção e uma pequena alteração para uma banda fraca. No entanto, espectroscopia no infravermelho médio é útil na determinação de grupos funcionais polares, tais como ligações  $\text{C}=\text{O}$ , que exibem bandas características, tornando esta técnica muito valiosa para a análise da degradação da goma guar (PAVIA, LAMPMAN, KRIZ et al., 2010).

#### 1.4.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^{13}\text{C}$ no Estado Sólido

A RMN é uma técnica espectroscópica, geralmente usada para a determinação de estruturas moleculares. A frequência de cada núcleo indica não somente o tipo de núcleo atômico, mas também o tipo de ambiente químico em que ele se encontra. A espectroscopia de RMN pode ser aplicada em compostos cristalinos, nanocristalinos e amorfos, tornando-se uma ferramenta imprescindível a análises satisfatórias de estruturas químicas.

O fenômeno denominado ressonância pode ser observado em diferentes sistemas físicos e caracteriza-se pela transferência de energia entre dois sistemas particulares que estão oscilando com mesma frequência (TIPLER, 2000).

A espectroscopia RMN constitui um exemplo de interação da matéria com a radiação eletromagnética (GIL e GERALDES, 2002). De modo mais específico, os núcleos possuem diversas propriedades físicas, dentre as quais se destacam massa, carga elétrica, momento magnético ( $\mu$ ) e *spin* nuclear ( $L$ ). O momento magnético e *spin* nuclear, por sua vez, são fundamentais para a ocorrência do fenômeno da RMN, pois conferem ao núcleo uma propriedade denominada magnetismo, isto é, conferem ao núcleo um comportamento semelhante a pequenos ímãs (LEVITT, 2008). Um núcleo pode assumir valores de *spin* nuclear de zero, semi-inteiro ou inteiro, de acordo com a quantidade de prótons e de nêutrons apresentados. Somente núcleos com valores de *spin* nuclear diferentes de zero apresentarão propriedades magnéticas, haja vista que o momento de dipolo magnético está relacionado com o *spin* nuclear através da Equação 11:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{L} \quad (11)$$

Onde  $\gamma$  é a razão giromagnética, uma constante específica para cada isótopo que informa o quão magnético um núcleo pode ser. A abundância natural dos isótopos também é um fator importante na RMN, pois a baixa sensibilidade – uma característica inerente à técnica – somada à baixa abundância isotópica de certos núcleos limita a análise dos mesmos (GIL e GERALDES, 2002).

Na presença de um campo magnético estático, os momentos magnéticos orientam-se sob a influência do campo e os níveis de energia do sistema, inicialmente

degenerados, separam-se de acordo com sua intensidade e com os possíveis valores assumidos pela componente  $z$  do spin nuclear, considerando como  $z$  a direção do campo estático aplicado.

Na ausência de um campo magnético externo ( $B_0$ ), os núcleos de uma dada amostra possuem orientação aleatória como mostrado na Figura 1.5, dessa forma, os dois estados de spin  $\alpha$  e  $\beta$  possuem a mesma energia e, assim, são chamados degenerados. Contudo, na presença de um campo magnético externo, devido à interação entre  $B_0$  e momento magnético de cada núcleo, esses núcleos se alinham em direção ao campo magnético como na Figura 1.5 e, com isso, os estados de *spin* adquirem valores distintos de energia, com um excesso de população no estado de menor energia (MACOMBER, 1998).

Na ausência do campo magnético  $B_0$ , não há distinção entre os estados  $\alpha$  e  $\beta$ . Contudo, com a imposição de  $B_0$ , há o surgimento de diferentes níveis de energia entre esses dois estados devido à interação entre o campo  $B_0$  e o momento magnético nuclear ( $\mu$ ) de cada núcleo. A existência desse momento magnético é, de fato, responsável pelo fenômeno da RMN, pois a interação entre o momento de dipolo magnético e o campo magnético externo – conhecida como interação Zeeman – dissocia o conjunto de núcleos em questão em diferentes estados de energia, de acordo com os possíveis valores assumidos pela componente  $z$  do spin (LEVITT, 2008).

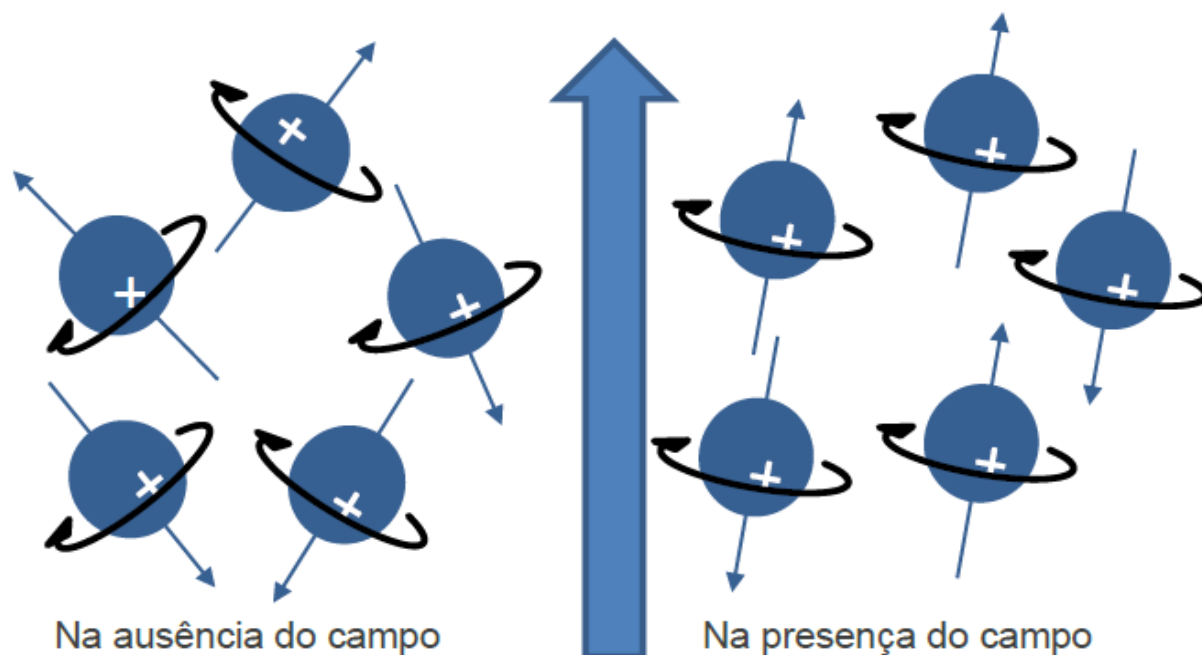


Figura 1.5. Alteração nos momentos magnéticos nucleares ocasionados pela aplicação do campo magnético  $B_0$  (LEVITT, 2008).

A interação de Zeeman causa uma precessão em torno da direção do campo magnético, chamada de precessão de Larmor (Figura 1.6). Essa precessão ocorre com uma frequência angular conhecida como frequência de Larmor ( $\omega$ ).

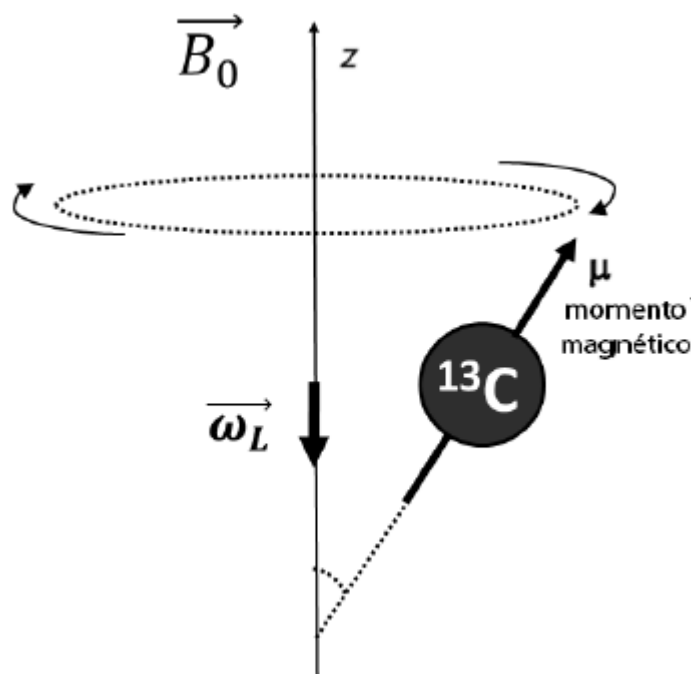


Figura 1.6. Precessão de Larmor de um núcleo como o  $^{13}\text{C}$  na presença de um campo Externo (CIPRIANO, 2015).

As variações nas frequências de ressonâncias são provocadas pelo efeito de blindagem nuclear, que é a nuvem eletrônica em torno dos núcleos que os blindam em relação à intensidade total do campo magnético externo. Essa blindagem nuclear depende de um número de fatores e, frequentemente, amplia-se com o aumento da densidade de elétrons em torno dos núcleos (EISBERG e RESNICK, 1979).

Em um experimento de RMN, a amostra a ser analisada é colocada na presença do campo ( $\vec{B}_0$ ), no interior de uma bobina de radiofrequência (RF). Essa bobina gera pulsos de RF com um campo magnético  $\vec{B}_1$ , oscilante perpendicular à magnetização  $\vec{M}_0$ . Tais pulsos de RF, em ressonância, incididos na amostra influenciam a magnetização a girar em torno de  $\vec{B}_1$  com frequência  $\omega_1 = \gamma B_1$ . A consequência é um movimento de rotação de  $\vec{M}_0$  em torno do eixo z, aproximando-se do plano transversal a  $\vec{B}_0$ , como mostrado na Figura 1.7. Esse movimento, ao ser observado de um referencial que gira em torno do eixo z com frequência  $\omega_0$ , simplifica-se a uma rotação de um ângulo  $\theta$  de  $\vec{M}_0$  em relação a  $\vec{B}_0$ , em que  $\theta$  depende do tempo de duração do pulso de RF (GUIMARAES e OLIVEIRA, 2009; FREITAS, 2000).



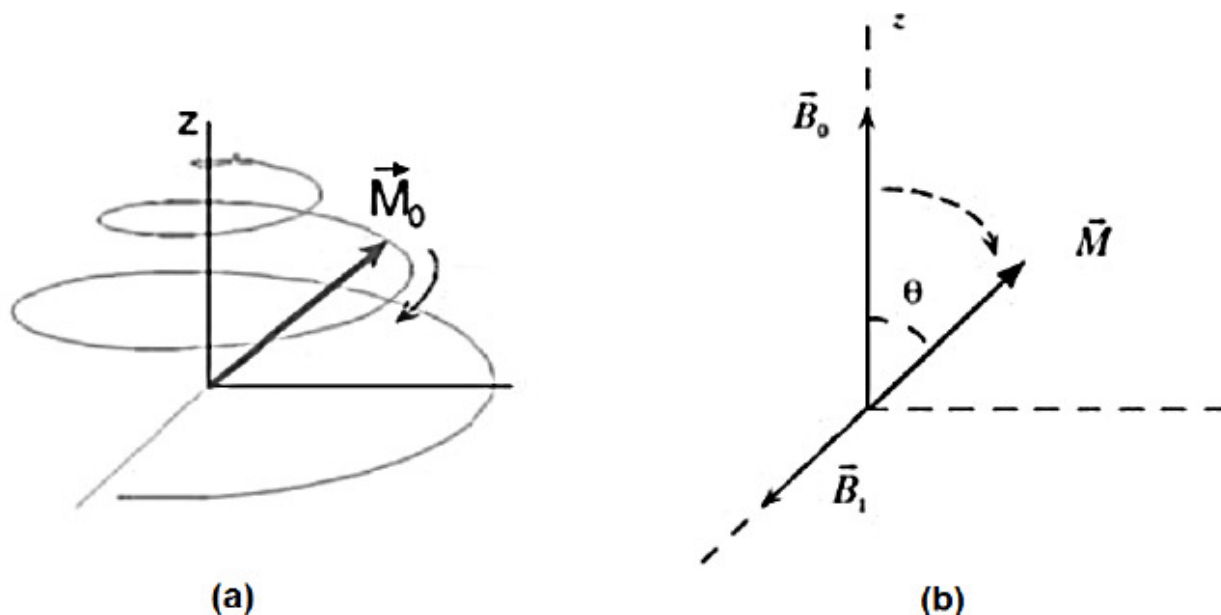


Figura 1.7. Representação esquemática do movimento da magnetização decorrente da aplicação do campo  $\vec{B}_1$ , (a) visto a partir do referencial do laboratório (HONORATO, 2009) e (b) de um referencial que gira com frequência  $\omega_0$  (FREITAS, 2000).

Uma corrente alternada induzida será detectada pela variação temporal do campo gerado pela magnetização com frequência igual à frequência de precessão dos spins em torno do campo externo, quando um pulso de RF, que provoca a magnetização, girar em torno do eixo z no plano transversal e na bobina.

Após a aquisição do sinal elétrico detectado na bobina, sua transformada de Fourier (TF) é computada, o que fornece um gráfico da intensidade do sinal em função da frequência de precessão da magnetização, o que, por sua vez, denomina-se espectro de RMN.

É importante ressaltar que podem aparecer vários sinais em diferentes frequências, fato indicador de que há núcleos na amostra estudada com diferentes frequências de precessão de seus spins em torno do campo  $\vec{B}_0$ . Isso ocorre pois cada núcleo na amostra experimenta um campo ( $\vec{B} \neq \vec{B}_0$ ) de acordo com o meio em que se encontra. Devido a tal fato, no espectro de RMN é possível identificar diferentes frequências a depender do ambiente químico em que o núcleo se encontra; é possível também relacionar a intensidade (área) de cada pico no espectro ao número de núcleos presentes na amostra com ambiente químico correspondente àquela frequência de

ressonância, possibilitando, assim, tanto análises qualitativas como quantitativas por RMN.

Portanto, é possível escrever a frequência de precessão como (Equação 12)

$$\omega = -\gamma(1 - \sigma)B_0 \quad (12)$$

onde,  $\sigma$  é uma quantidade adimensional, chamada de blindagem nuclear isotrópica, da ordem de  $10^{-6}$  (GIL e GERALDES, 2002).

Esse desvio da frequência de precessão do spin de cada núcleo é conhecido como deslocamento químico, sendo obtido diretamente dos espectros de RMN.

Os espectros de RMN são construídos pela diferença entre a frequência observada  $\omega_{obs}$  de cada núcleo analisado e a frequência de referência  $\omega_{ref}$  de um pico no espectro de RMN, registrado para uma substância padrão. Assim, o deslocamento químico representado por  $\delta$ , que compõe o eixo horizontal dos espectros de RMN, é dado por (Equação 13) (GIL e GERALDES, 2002):

$$\delta = \frac{\omega_{obs} - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad (13)$$

Os valores de  $\delta$  são da ordem de  $10^{-6}$ , de forma que esses são normalmente expressos em partes por milhão (ppm). Ainda sobre os espectros de RMN, é importante citar que seu eixo horizontal é convencionalmente construído em ordem crescente dos valores de  $\delta$  da direita para a esquerda.

A espectroscopia de ressonância magnética é uma técnica que pode ser utilizada para estudar diferentes materiais e em diferentes estados de agregação. Contudo, devido à existência de diversas interações envolvendo os spins nucleares dependentes da anisotropia do sistema, os espectros de RMN de sólidos (altamente anisotrópicos) são extremamente largos quando comparados aos picos finos obtidos em RMN de líquidos isotrópicos, resultando em uma menor aplicabilidade da técnica no estado sólido durante os anos iniciais de surgimento da RMN. Atualmente, esse quadro não é mais o mesmo, visto que muitas técnicas desenvolvidas permitem, hoje, a obtenção de espectros de RMN de sólidos comparáveis em resolução a espectros obtidos em

solução. A confluência dessas diversas técnicas ficou conhecida como ressonância magnética nuclear de alta resolução em sólidos (BRYCE, BERNARD, GEE et al., 2001).

De modo mais aprofundado, existem três técnicas utilizadas para se obter espectros de RMN de sólidos comparáveis a espectros obtidos em solução. As duas primeiras visam a minimizar ou a eliminar o alargamento devido às diversas interações nucleares: o desacoplamento heteronuclear (DEC, do inglês “*decoupling*”) e a rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês “*magic angle spinning*”). A última técnica a ser discutida – conhecida como polarização cruzada (CP, do inglês “*cross polarization*”) – visa a intensificar o sinal de núcleos raros e de baixo fator giromagnético.

### **Rotação da Amostra em Torno do Ângulo Mágico (MAS)**

As interações anisotrópicas que provocam o alargamento dos sinais de RMN em sólidos têm dependências geométricas, o que não ocorre em RMN de líquidos, pois o movimento molecular rápido e isotrópico anula em média esse fator geométrico, originando sinais de RMN em geral estreitos (SLICHTER, 1996).

Num sólido típico, não é possível orientar simultaneamente todos os vetores internucleares segundo o ângulo mágico,  $\theta_m = 54,74^\circ$ , porém, a rotação macroscópica rápida da amostra em volta de um eixo  $R$  orienta em média qualquer vetor internuclear paralelamente ao eixo de rotação (Figura 1.8) (GIL e GERALDES, 2002).

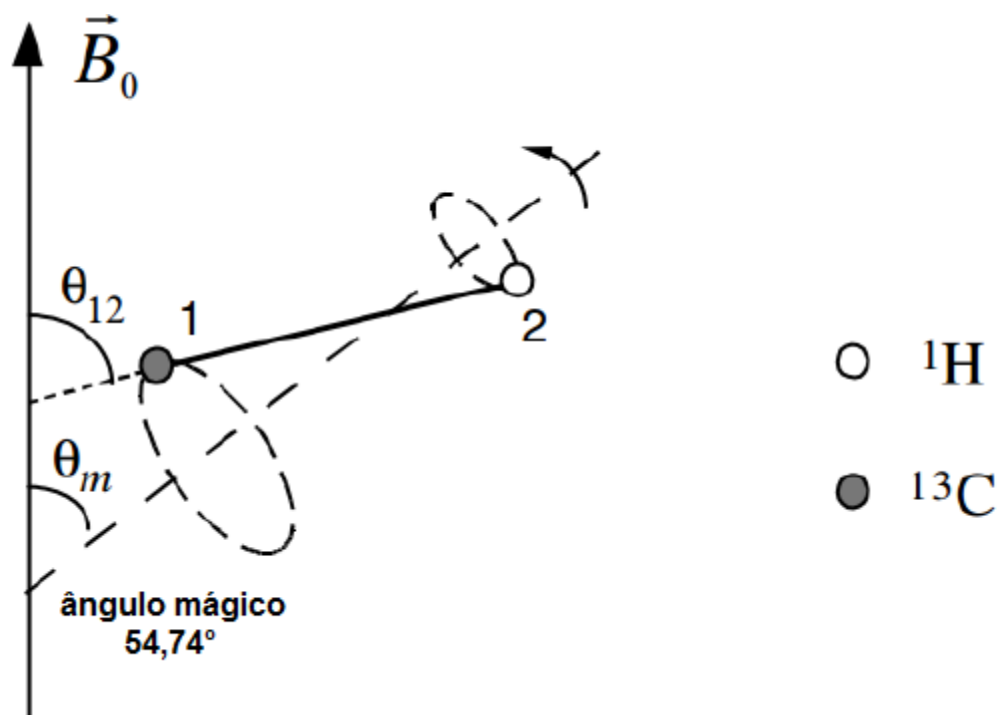


Figura 1.8. Efeito da técnica de MAS para a interação dipolar entre os núcleos de  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  (Adaptado de Freitas, Cunha e Emmerich, 2012)

É possível demonstrar analiticamente que, quando a amostra em estudo é colocada em rotação rápida, a interdependência angular pode ser reescrita como uma função geométrica média que depende do ângulo entre  $\vec{B}_0$  e o eixo de rotação da amostra. Para a interação dipolar, por exemplo, pode-se afirmar que a rápida rotação da amostra ao longo de um eixo faz os vetores internucleares se orientarem em média na direção do eixo de rotação.

O ângulo  $\theta$  representa a inclinação entre o eixo de rotação da amostra e o campo estático; e  $\beta$  representa as várias inclinações possíveis que podem ser assumidas em um sólido entre os vetores internucleares e o eixo de rotação (Figura 1.9); (FREITAS, 2000; GIL e GERALDES, 2002).

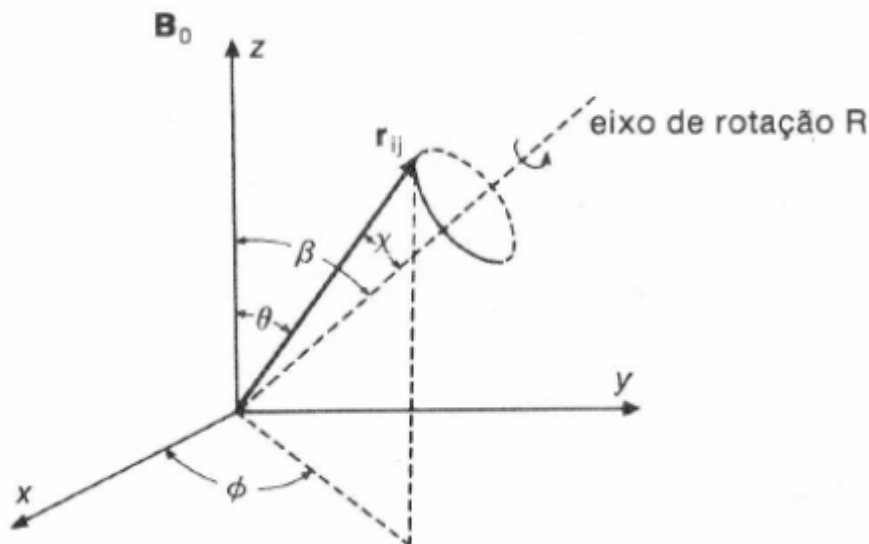


Figura 1.9. Rotação macroscópica da amostra segundo um ângulo  $\beta$  em relação ao campo magnético aplicado  $B_0$  (GIL e GERALDES, 2002).

Desta maneira, a técnica de MAS consiste, basicamente, em girar a amostra sólida prensada em um rotor com frequência superior à largura do espectro estático, estando o rotor colocado ao longo de um eixo inclinado de um ângulo  $\theta_m = 54,74^\circ$  em relação a  $\vec{B}_0$ , conhecido como ângulo mágico, responsável por anular as contribuições anisotrópicas que dependem do termo discutido acima.

### Desacoplamento (Decoupling - DEC)

Para núcleos com spin  $1/2$ , as interações de spin nuclear relevantes são: o deslocamento químico e as interações dipolares homonucleares e heteronucleares. No caso específico de  $^{13}\text{C}$ , cuja abundância natural é de aproximadamente 1%, a interação dipolar homonuclear pode ser desprezada, restando o deslocamento químico e a interação.

Não raro, quando a interação dipolar heteronuclear é predominante no espectro – como, por exemplo, no espectro de  $^{13}\text{C}$ , em que a interação dipolar heteronuclear é entre  $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$  –, fica comprometida a observação de padrões de pó de deslocamento químico.

Portanto, para diminuir ao máximo esse tipo de interação, é usado o método de desacoplamento heteronuclear (GIL e GERALDES, 2002).

O desacoplamento heteronuclear de alta potência consiste em um processo de ressonância dupla, em que se irradia um campo de RF nos núcleos abundantes, com frequência de Larmor correspondente a tais núcleos, ao mesmo tempo em que se irradia um campo de RF nos núcleos raros a serem analisados.

### **Polarização cruzada (Cross Polarization - CP)**

A técnica da Polarização Cruzada - CP fundamenta-se em otimizar os problemas relacionados com a baixa abundância natural de núcleos raros. O efeito do CP é provocar um aumento da magnetização de núcleos raros do tipo  $^{13}\text{C}$  em favor de núcleos, abundantes,  $^1\text{H}$ , facilitando (diminuindo) o relaxamento do spin-rede e melhorando (aumentando) a relação sinal/ruído (DUEER, 2005; FREITAS, CUNHA e EMMERICH, 2012).

O termo polarização cruzada associa-se ao princípio físico fundamental presente nesta técnica, que consiste na transferência de polarização entre dois conjuntos de núcleos a fim de se intensificar o sinal de núcleos com baixa sensibilidade ou de selecionar determinados grupos químicos em experimentos de seletividade.

É possível provocar uma perturbação na magnetização inicial de equilíbrio desses dois sistemas e essa perturbação existirá durante um tempo suficientemente longo para a ocorrência do processo de CP.

Considera-se, inicialmente, que o sistema de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  são “dois reservatórios isolados da rede”, devido ao fato de que os tempos de relaxamento longitudinal – tempo em que ocorre a restauração do equilíbrio térmico após as trocas de energia entre spins e “rede” – de ambos os sistemas têm valores suficientemente longos em sólidos para essa consideração.

A magnetização responsável pelo sinal de RMN pode ser intensificada pelo aumento do campo magnético externo ou pela redução na temperatura do conjunto de spins do núcleo em estudo. Especificamente, essa segunda alternativa é utilizada em um experimento de polarização cruzada. O termo temperatura de spin refere-se ao contexto

em que a perturbação que altera a magnetização inicial de equilíbrio em um experimento de RMN é específica para um dado conjunto de spins nucleares em questão, e não para toda a rede. Basicamente, com o objetivo de se aumentar a magnetização dos núcleos de  $^{13}\text{C}$ , abaixa-se a temperatura de spin  $\theta_c$  desses núcleos através de um contato térmico com os núcleos de  $^1\text{H}$ , previamente colocados em uma condição de baixa temperatura de spin. O contato térmico permitirá que os  $^{13}\text{C}$  transfiram energia para os  $^1\text{H}$  até que a temperatura dos dois sistemas entre em equilíbrio (BONAGAMBA, 1991; MACKENZIE e SMITH, 2002). Dessa forma, percebe-se que a magnetização responsável pelo sinal de RMN pode ser intensificada pelo aumento do campo magnético externo ou pela redução na temperatura do conjunto de spins do núcleo em estudo. Essa segunda alternativa é utilizada em um experimento de polarização cruzada.

A espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido com CP/MAS é uma ferramenta importante para estudos de estruturas de materiais tanto em análises qualitativas quanto, de maneira promissora, em análises quantitativas. A conjunção de diversas técnicas (MAS, DEC e CP) propicia a obtenção de espectros de RMN de sólidos comparáveis em resolução a espectros obtidos em solução, o que ficou conhecido como ressonância magnética nuclear de alta resolução em sólidos (CIPRIANO, 2015). A técnica de ressonância magnética nuclear de alta resolução em sólidos foi utilizada para caracterizar os resíduos da degradação da goma guar, submetida a escoamento turbulento neste trabalho.

#### **1.4.5 Análise Térmica**

Análise térmica refere-se a qualquer técnica, usada para o estudo de materiais, fundamentada no controle térmico. As medições são normalmente feitas com o aumento da temperatura, contudo, medições isotérmicas ou feitas com temperaturas decrescentes também são possíveis. Cada técnica seria definida de acordo com a propriedade física avaliada: Termogravimetria (TG), para estudar as alterações de massa; Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA) para alterações de energia; e Análise Termomecânica (TMA), para alterações dimensionais (ORÉFICE, PEREIRA e MANSUR, 2012).

Qualquer material que tenha sua massa alterada sob aquecimento ou resfriamento, em condições de pressão e atmosfera selecionadas, pode ser estudado por TG. A DSC permite a investigação de sistemas nos quais ocorram alterações de energia (liberação ou absorção de energia) durante o aquecimento ou resfriamento, como em processos de cristalização, transição vítrea, transições e reações no estado sólido. A técnica antedita poderia ser aplicada a várias classes de materiais, principalmente, em estudos de polímeros. A combinação mais comum seria TG e DSC, pois os eventos presentes nas curvas DSC estão associados às reações de perda de massa, que também acarretam mudanças de energia.

A TG acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em estudo, com a variação do tempo ou da temperatura. Já a Termogravimetria Derivada (DTG), que é a primeira derivada da TG, corresponde a um arranjo matemático no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ) é determinada em função da temperatura ou do tempo. As medidas são realizadas num aparelho composto por, dentre outros equipamentos, uma termobalança, que permite a medida da massa contínua de uma amostra em função da temperatura.

O DSC é um método calorimétrico no qual são medidas diferenças de energia. A técnica termoanalítica mede as variações de entalpia da amostra estudada em relação a um material de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma variação de temperatura controlada. Os eventos térmicos que provocam alterações em curvas de DSC podem ser transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem indicam variações de entalpia, dando origem a picos endotérmicos ou exotérmicos. Os eventos endotérmicos nas amostras dos materiais analisados podem ser associados às transformações: energia de ativação, fusão, perda de massa da amostra por vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição, dessorção e reações de redução. Já os eventos exotérmicos podem ser associados à cristalização, reações de polimerização, oxidação, degradação oxidativa, adsorção, entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Assim, essas transições não ocasionam picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Transformações com tais características podem ser: transição



vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica (Lucas, Soares e Monteiro, 2001).

Neste estudo, DTG e DSC com as transições de primeira ordem foram de grande significância no acompanhamento da degradação da goma guar.

## **1.5 OBJETIVO**

### **1.5.1 OBJETIVO GERAL**

Simular, através de uma bancada experimental, processos de escoamento turbulento, a partir de uma solução aquosa 400 ppm de goma guar, semelhante ao realizado em processos industriais de transporte de fluidos.

Estudar o mecanismo de degradação do biopolímero goma guar, usado como agente redutor de arraste, na solução aquosa 400 ppm, ao longo de um período, submetida a escoamento turbulento.

### **1.5.2 OBJETIVO ESPECÍFICO**

Extrair e isolar a goma guar, submetida a escoamento turbulento em intervalos de tempo, para acompanhar a degradação de tal agente redutor de arraste.

Propor o mecanismo de degradação da goma guar por meio de utilização de técnicas espectroscópicas, termoanalíticas e viscosimétrica.

## **1.6 FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES EXPERIMENTAIS**

Um fluxograma com os procedimentos experimentais utilizados no trabalho é apresentado na Figura 1.10, para melhor visualização das atividades desenvolvidas.

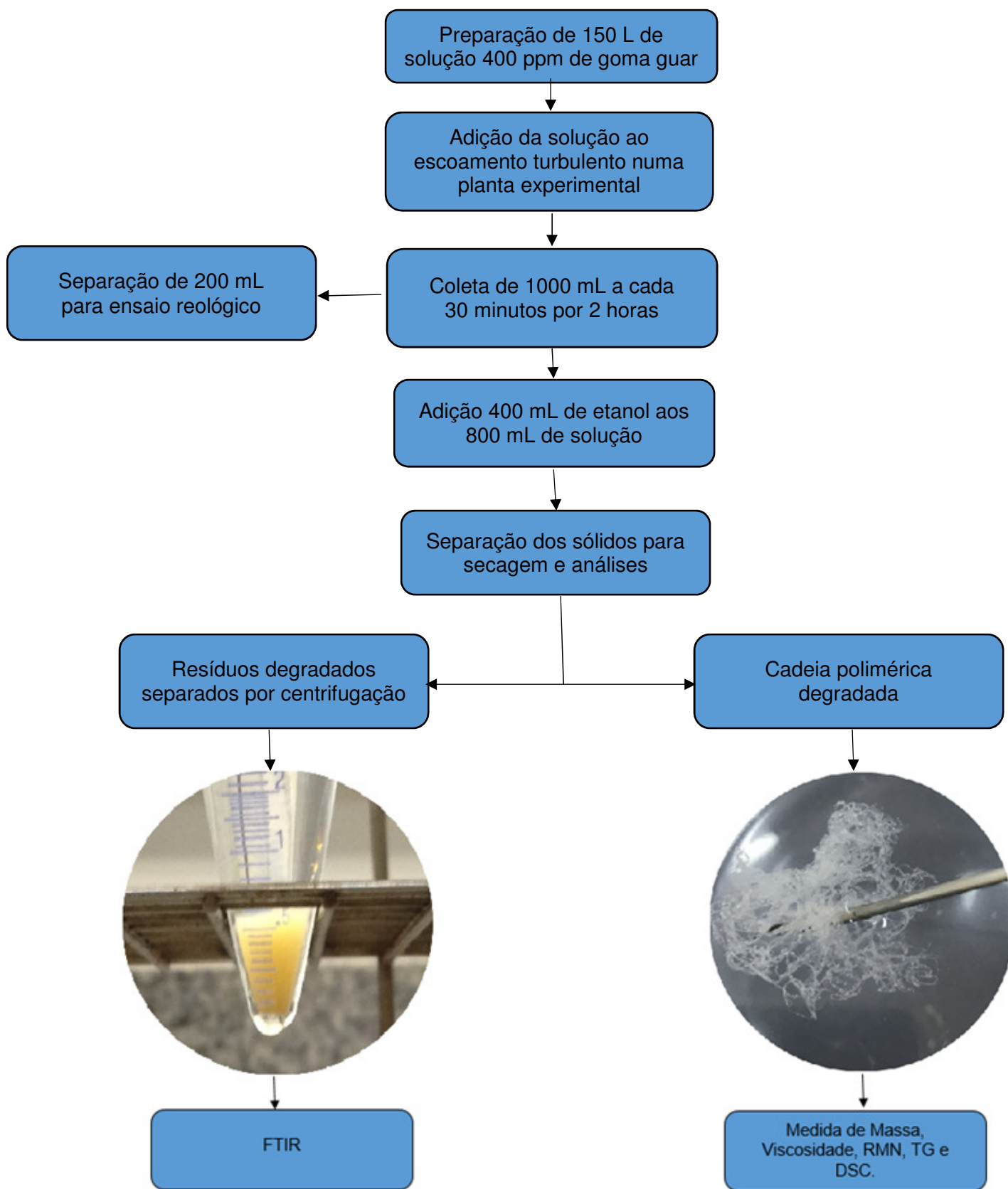


Figura 1.10. Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados.

## CAPÍTULO II: Estudo do Mecanismo de Degradação Mecânica da Goma de Guar em Escoamento Turbulento por FTIR



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>



### Study of the mechanical degradation mechanism of guar gum in turbulent flow by FTIR



Marcus Vinícius Lisboa Motta<sup>a,b</sup>, Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro<sup>a</sup>, Emanuel José Bassani Muri<sup>a</sup>, Michell Luiz Costalonga<sup>b,c</sup>, Bruno Venturini Loureiro<sup>c</sup>, Paulo Roberto Filgueiras<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Federal University of Espírito Santo – Chemistry Department, Vitória, Av. Fernando Ferrari, 514, P. O. Box: 29075-910, Goiabeiras, Vitória, ES, Brazil

<sup>b</sup> Faculdade do Centro Leste, Rodovia ES 010, Km 6,5, P. O. Box: 29173-087, Manguinhos, Serra, ES, Brazil

<sup>c</sup> Federal University of Espírito Santo – Mechanical Engineering Department, Vitória, Av. Fernando Ferrari, 514, P. O. Box: 29075-910, Goiabeiras, Vitória, ES, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 22 August 2018

Received in revised form 26 September 2018

Accepted 27 September 2018

Available online 03 October 2018

##### Keywords:

Drag reduction

Polymers

Degradation mechanism, FTIR

#### ABSTRACT

Guar gum is used in low concentrations as a drag reducing agent in turbulent flows to significantly accelerate flow in oil pipelines, oil well operations and aqueous systems. Drag reduction also promotes a decrease in energy demand in pumping systems. However, the polymers undergo mechanical degradation and lose the ability to promote drag reduction over time. In this paper, the drag reduction, the power required by the pumps and the degradation of the guar gum were evaluated during a turbulent flow of an aqueous solution containing the bio-polymer. The results indicate the mechanism of degradation of guar gum by the hydrolysis of the bond  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6), liberating the galactose, which justifies the loss of efficiency throughout the process. An understanding of this mechanism should allow for the development of more mechanically resistant polymers and the increase of drag reduction capacity over time.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

## 2.1 Introdução

Conforme apresentado anteriormente, soluções aquosas com baixas concentrações de polímeros podem aumentar significativamente a vazão numa tubulação devido à redução de arraste (TOMS, 1948). O fenômeno anunciado pelo autor está associado ao escoamento turbulento e é intensificado com o aumento do número de Reynolds ( $Re$ ), em que a injeção de aditivos provoca um aumento significativo da vazão, desde que a queda de pressão seja mantida constante. Como Toms foi o primeiro a reportar esse fenômeno, passou-se a conhecê-lo como Efeito Toms. Já o termo “redução de arraste” foi introduzido por Savins (1964), quando definiu  $D_R$  como uma razão da queda de pressão da solução pela queda de pressão do solvente, medidos na mesma vazão e na mesma tubulação, resultando, assim, na Equação 14.

$$D_R = \frac{\Delta P}{\Delta P_0} \quad (14)$$

Onde  $\Delta P$  e  $\Delta P_0$  representam, respectivamente, a queda de pressão durante o escoamento da solução e do solvente. Desta forma, a partir da definição do autor, pode-se dizer que uma solução polimérica é redutora de arraste se sua relação de arrasto ( $D_R$ ) for inferior a 1. Logo, a redução de arrasto em termos percentuais é definida pela Equação 15.

$$\%D_R = (1 - D_R) \times 100 \quad (15)$$

Lumley (1969) propôs uma definição de redução de arrasto em função do fator de atrito da solução e do solvente, no qual se considera redução de arraste quando o fator de atrito ( $f$ ) obtido pela solução polimérica é inferior ao fator de atrito do solvente utilizado, comparados no mesmo número de Reynolds. Essa definição, largamente utilizada em estudos, é expressa pela Equação 16.

$$\%D_R = \frac{(f - f_0)}{f} \times 100 \quad (16)$$

Onde  $f$  e  $f_0$ , respectivamente, representam o fator de atrito da solução com o polímero redutor de arraste e do solvente.

Diante do grande número de aplicações, o fenômeno tem despertado o interesse em vários estudos. Contudo, apesar dos notáveis avanços, muitas questões carecem de

investigação. O principal desafio consiste na compreensão das complexas interações químicas entre as cadeias poliméricas e os vórtices turbulentos. Tais interações são responsáveis pela manifestação do fenômeno e pelos níveis de redução de arraste apreciados. Porém, a eficiência dos agentes redutores de arraste não é constante. Os vórtices turbulentos, embora sejam destruídos pelos polímeros, também são responsáveis por degradá-los, reduzindo a eficiência dos polímeros redutores de arraste. Sendo a degradação polimérica resultante da interação mecânica entre macromoléculas e vórtices turbulentos, a compreensão do mecanismo de cisão molecular é fulcral na elaboração de teorias consistentes a respeito da redução de arraste, bem como na fabricação de redutores capazes de conciliar eficiência e resistência.

Na literatura, muitos trabalhos são dedicados à análise experimental da degradação polimérica em escoamentos turbulentos em diferentes geometrias, tais como dutos, canais (tubos de seção transversal retangular), placas planas e cilindros e discos rotativos. Sabe-se que, assim como a redução de arraste, as cisões macromoleculares são fortemente influenciadas pelas características físico-químicas dos polímeros, qualidade do solvente, concentração, massa molecular, temperatura e intensidade turbulenta. Contudo, tais fatores não são, ainda, suficientemente explorados, e seus efeitos sobre o mecanismo de degradação demandam estudos, o que motiva a apresentação deste trabalho.

## **2.2 Objetivos Específicos**

Extrair e isolar a goma guar, submetida a escoamento turbulento, em intervalos de tempo, para acompanhar a degradação do agente redutor de arraste, através da reologia e da técnica de espectroscopia na região do infravermelho.

Identificar alterações físicas, nas amostras extraídas, que possam caracterizar a degradação da goma guar.

Comparar as viscosidades do solvente puro e da solução polimérica.

Mensurar a redução de arraste promovida pela solução aquosa contendo a goma guar na concentração de 400 ppm.

Acompanhar a redução da demanda de energia necessária para o funcionamento das bombas centrífugas.

Acompanhar a evolução da degradação da goma guar à medida que a solução aquosa, que contém o polímero, flui na bancada experimental.

Identificar a presença de novas bandas espectrais, originadas pela degradação do polímero submetido a escoamento turbulento.

Propor um mecanismo de degradação da goma guar que justifique os resultados das análises espectroscópicas de FTIR.

## **2.3 Metodologia**

### **2.3.1 Procedimento Experimental**

#### **2.3.1.1 Bancada Experimental**

Para analisar a degradação da goma guar, submetida a um escoamento interno e turbulento, prepararam-se 150 L de solução aquosa 400 ppm do polímero goma guar, do fabricante Synth, de granulometria 200 mesh. A escolha da solução de concentração de 400 ppm foi baseada no trabalho de Kim, Lim, Choi et al. (2002), que apresenta a solução aquosa a 400 ppm com a maior redução de arrasto. Uma solução de maior concentração também permite uma massa maior de polímero no processo de extração com etanol.

Antes da preparação da solução, a amostra foi peneirada para obter um pó fino com tamanho de partícula uniforme. Utilizou-se uma bancada experimental para a determinação da redução de arraste e a demanda por potência das bombas centrífugas. A bancada estruturava-se em forma de um circuito fechado, o que permitiu o controle de variáveis do processo. As medições das variáveis de processo, temperatura, vazão, pressão e potência demandadas pelas bombas foram acompanhadas da coleta de amostras de 1000 mL, de trinta em trinta minutos, durante duas horas. As amostras coletadas para acompanhar a degradação da goma guar, ocasionada pela passagem da solução pelas bombas e conexões, foram levadas ao laboratório para separação e para

análises espectroscópicas e reológicas. Os experimentos foram realizados para um número de Reynolds fixo.

O fator de atrito ( $f$ ) foi obtido a partir da relação entre a queda de pressão ( $\Delta p$ ) ao longo da distância  $L$ , as propriedades do fluido e as dimensões do tubo (Equação 17).

$$f = \frac{D^5(\Delta p / L)\pi^2}{8\rho Q^2} \quad (17)$$

No qual  $Q$  é a vazão volumétrica.

Pode-se calcular o fator de atrito para escoamento turbulento sem qualquer aditivo de redução de arraste por uma correlação experimental. Para este estudo, foi utilizada a correlação de Blasius, representada pela Equação 18.

$$f = \frac{0.316}{Re^{0.25}} \quad (18)$$

Pode-se fornecer o fator de atrito de redução máxima causado pela adição de polímeros pela equação proposta por Virk (1975) representada pela Equação 19 como uma assíntota.

$$f^{-1/2} = 9.5 \cdot [\log_{10}(Re \cdot f^{1/2})] - 19.06 \quad (19)$$

A capacidade de redução de arrasto ( $DR$ ) foi calculada pela Equação 20, definida por Lumley (1973), que mostrou a comparação entre o fator de atrito da solução ( $f$ ) e o fator de atrito do solvente ( $f_o$ ), no mesmo número de Reynolds:

$$DR = \frac{f_o - f}{f_o} \times 100\% \quad (20)$$

A capacidade de redução de potência real ( $WR$ ) foi calculada pela Equação 21, que apresentou a comparação entre a potência demandada por solução ( $W$ ) e a potência solvente exigida ( $W_o$ ), na mesma vazão, conforme:

$$WR = \frac{W_o - W}{W_o} \times 100\% \quad (21)$$

O arrasto e as reduções de potência foram analisados ao longo do tempo  $t$ . Um tempo não dimensional foi proposto pela Equação 22.

$$t^* = (Q/\nabla)t \quad (22)$$

No qual  $\nabla$  é o volume da solução.

Os experimentos para a determinação da redução de arraste da solução polimérica foram executados em um circuito fechado, no LAMEFT, conforme representado na Figura 2.1, que ilustra os principais componentes da planta.

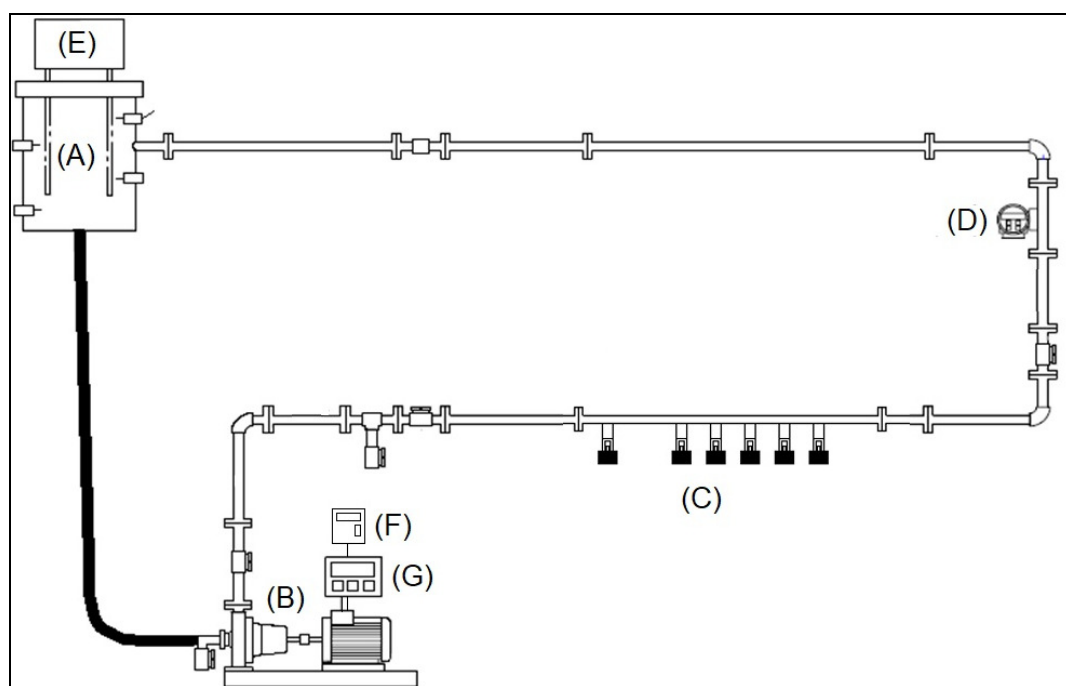


Figura 2.1. Esquema da planta para montagem experimental para o estudo de redução de arraste em tubulação circular. (A) reservatório de armazenamento; (B) bombas centrífugas; (C) transdutores de pressão; (D) medidor de vazão eletromagnético; (E) chiller; (F) inversor de frequência; (G) multimedidor de consumo e potência

A montagem experimental foi composta por um reservatório de armazenamento (A) com capacidade de 150 litros, no qual a água é acondicionada previamente ao teste. Feito isso, a solução concentrada de polímero é injetada após a temperatura da água alcançar 20 °C e estar dentro da faixa de temperatura especificada de  $\pm 0,5$  °C. Um conjunto de bombas centrífugas (B), montadas em paralelo, foi ligado ao reservatório pela sucção. A saída do conjunto de bombas foi conectada a uma mangueira hidráulica



de  $\frac{3}{4}$ " até a tubulação de aço inox do circuito. Na tubulação horizontal inferior, foram dispostos cinco transdutores de pressão (C) Wärme modelo WTP- 4010, localizados em pontos estratégicos do trecho reto para a obtenção dos dados de pressão ao longo deste trecho. Após o trecho reto inferior, há um novo trecho reto, onde está montado o medidor de vazão eletromagnético (D) Wärme modelo WPRO-1000. Em seguida, um trecho reto de retorno foi utilizado para fechar o circuito.

O controle de temperatura do fluido foi realizado por meio da transferência de calor promovida por um chiller (E) de circulação LAUDA Variocool VC 5.000 W em uma serpentina de cobre construída a partir de um tubo de 15 mm de diâmetro. A medição da temperatura da solução polimérica é feita por meio de quatro termopares tipo T. Um inversor de frequência (F) WEG modelo CFW500 é utilizado para o controle de rotação das bombas e, conseqüentemente, da vazão de bombeio. A aquisição da potência ativa é realizada por meio de um multimedidor de consumo (g) Kron modelo MULT-K. A comunicação com os equipamentos realizou-se por meio de um computador dedicado dotado de um supervisor elaborado a partir do *software* LabView.

Foram coletados 1000 mL de amostra do reservatório de armazenamento mencionado na seção anterior, a cada trinta minutos, durante duas horas, o que totalizou cinco amostras da solução com goma guar 400 ppm, sendo uma amostra no início ( $T_0$ ) e quatro amostras ao longo do tempo. Dentre elas, uma amostra foi retirada no tempo zero. A partir dessas amostras de 1000 mL, originaram-se duas subamostras. A primeira, cerca de 200 mL da amostra coletada, foi reservada para a caracterização reológica. A segunda subamostra, de 800 mL, foi utilizada para a extração do polímero em solução.

### **2.3.1.2 Procedimentos Laboratoriais**

Para isolar o polímero na segunda subamostra, foram adicionados 400 mL de etanol a 800 mL da solução polimérica, sob agitação por um minuto. Logo após, a solução foi deixada em repouso por 2 minutos. Em seguida, o sobrenadante (Figura 3), que corresponde a cadeia polimérica degradada, foi retirada e secada em um

dessecador a vácuo, em temperatura ambiente, durante 24 horas. O sobrenadante é usado para analisar a cadeia principal degradada da goma guar.

A mistura restante é centrifugada por 5 minutos à velocidade de 16.000 rpm, na Centrífuga NT870, no NCQP. O resíduo obtido pela centrifugação, Figura 2.2, contém o material degradado (cadeias menores).

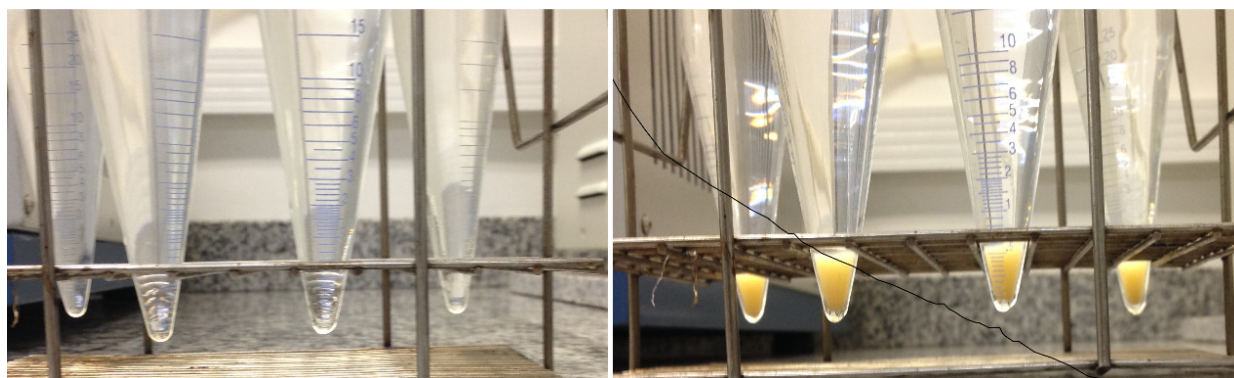


Figura 2.2. Resíduo de goma guar degradada

A mistura concentrada foi colocada em capsulas de vidro, conforme mostrado na Figura 2.4, e levada para dessecador à pressão reduzida e à temperatura ambiente, para secagem completa durante 24 horas.

As amostras com os resíduos da degradação secos, Figura 2.3, foram usadas para análise de FTIR.

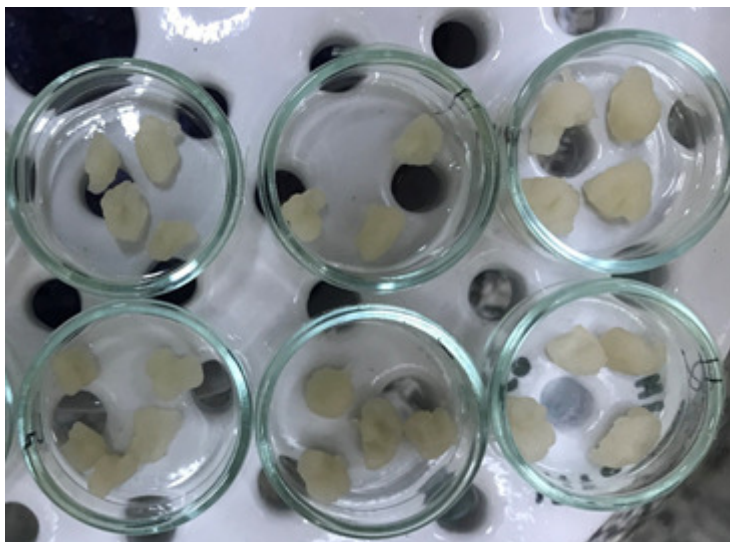


Figura 2.3. Amostras de resíduos da degradação da goma guar

A caracterização reológica foi obtida a partir de um reômetro Haake Mars III por meio de geometria cone-placa em temperatura constante de 20°C com controle de taxa de cisalhamento, no LAMEFT.

Amostras de goma guar inicial – submetidas a escoamento turbulento por 30 minutos, 60 minutos e 120 minutos, isoladas e secas – foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em espectrômetro da Agilent Technologies, modelo Cary 630, e foram na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , por ATR, no NCQP.

## **2.4 Resultados e Discussão**

### **2.4.1 Aspectos Gerais das Amostras Extraídas**

Observa-se uma mudança da coloração do polímero ao longo do tempo de escoamento.

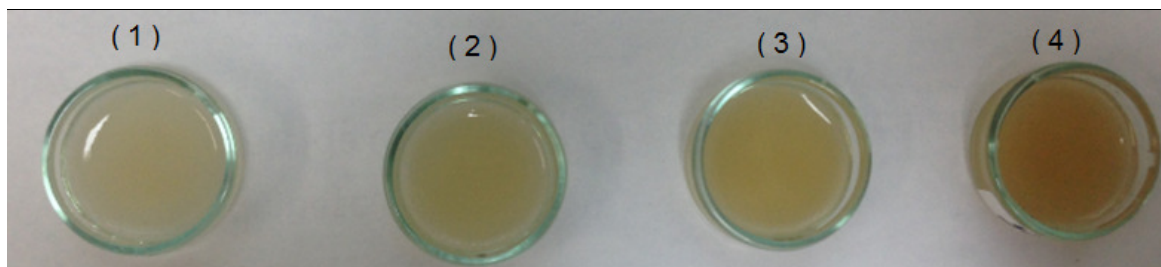


Figura 2.4: Amostras do polímero após a centrifugação ( 1 ) inicial, ( 2 ) 60 minutos, ( 3 ) 90 minutos e ( 4 ) 120 minutos.

A alteração da coloração das amostras é indicativo da transformação química sofrida pela cadeia polimérica da goma guar. O aumento da intensidade da cor mostra que, à medida que a degradação ocorre, as cadeias sofrem as transformações devido à diminuição da cadeia carbônica, tornando os grupos menores mais suscetíveis ao ataque químico de um agente externo.

#### 2.4.2 Reologia

O ensaio reológico realizado no LAMEFT, cujo resultado está apresentado Figura 2.5, mostra o comportamento reológico da solução polimérica em uma curva de fluxo de viscosidade pela taxa de cisalhamento à temperatura constante de 20 °C. Neste estudo, a viscosidade considerada para o cálculo do número de Reynolds foi usada em altas taxas de cisalhamento em escoamento laminar, trecho assintótico por volta da taxa de cisalhamento igual a  $1 \times 10^3$ . Para padronizar os resultados e facilitar a comparação de estudos futuros, considerou-se a viscosidade da amostra  $T_0$  da solução como aplicável a todo o intervalo de tempo. Dessa forma, a viscosidade foi considerada como  $\eta = 1,73 \text{ mPas}$ .

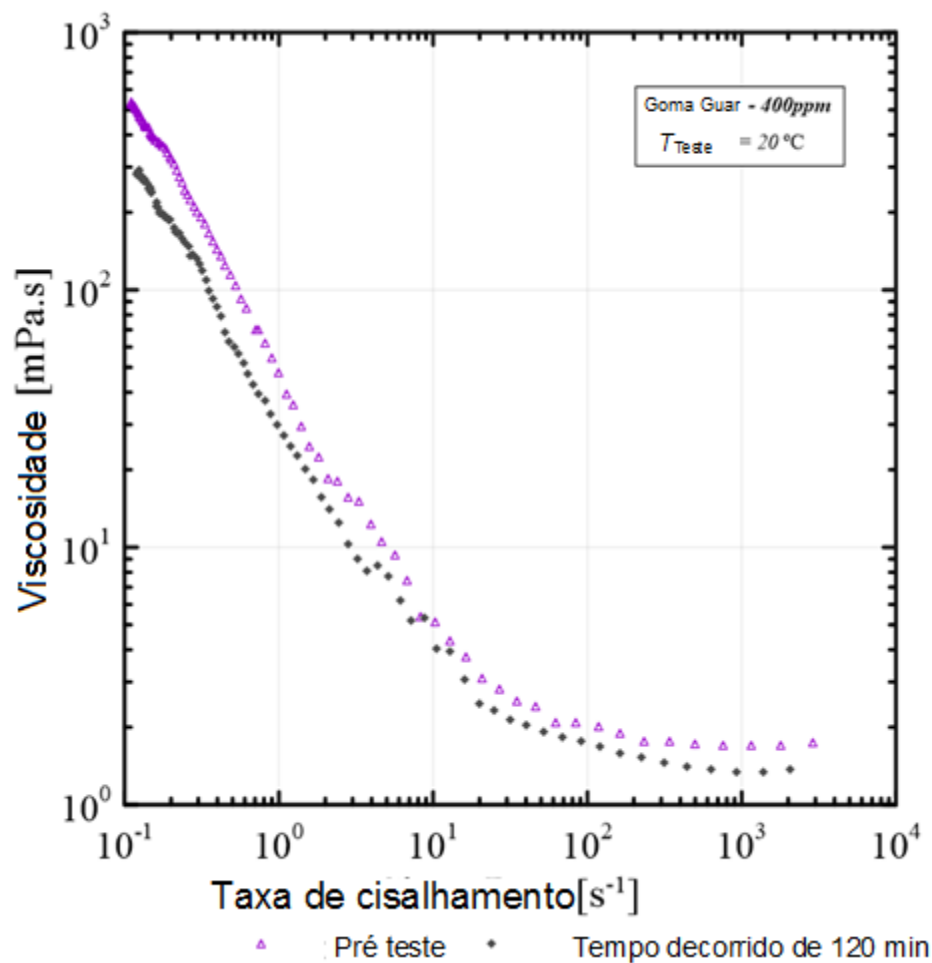


Figura 2.5. Curva de fluxo para solução de guar goma a 20 °C em dois momentos.

A Figura 2.6 indica a capacidade de redução de arraste e a demanda de energia exigida pelas bombas na solução aquosa de goma guar a 400 ppm, usada como redutor de arraste, submetida a escoamento turbulento em número de Reynolds igual a 38000.

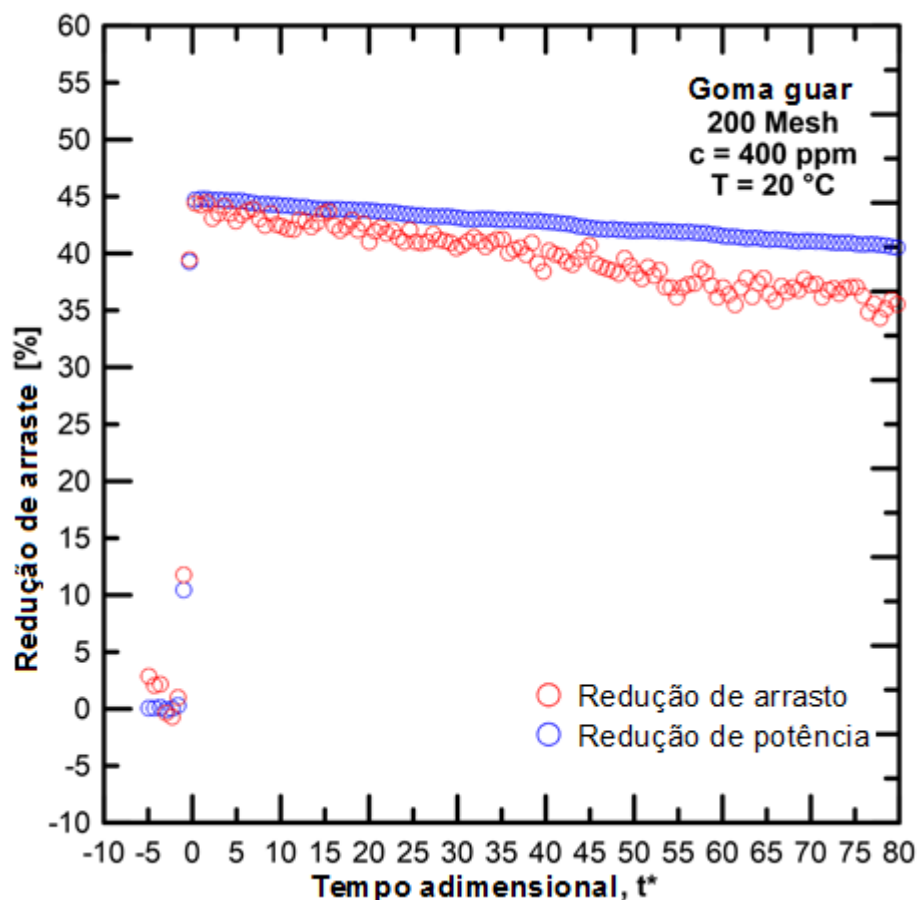


Figura 2.6. Redução de arraste e diminuição da potência para a solução de guar goma ao longo do tempo a 20 °C

### 2.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

As medidas espectroscópicas do infravermelho na região do médio exibem o aparecimento de uma banda em  $1733\text{ cm}^{-1}$  a partir 30 minutos, o que coincidiu com a diminuição da eficiência na redução do arraste e com o aumento da demanda de potência. O estiramento é característica do grupo carboxila de aldeído ( $\text{C}=\text{O}$ ). A partir de 60 minutos, observa-se o aparecimento do estiramento  $1543\text{ cm}^{-1}$ , característico do grupo carboxila ( $-\text{COOH}$ ), indicativo de oxidação, na amostra degradada do polímero, ao longo do escoamento. A presença dos estiramentos, ocorrência caracterizadora do grupo carbonila da função aldeído, e da carboxila é observada na Figura 2.7, e as amostras  $T_0$  e  $T_{60}$  são os dados apresentados na Tabela 2.1.

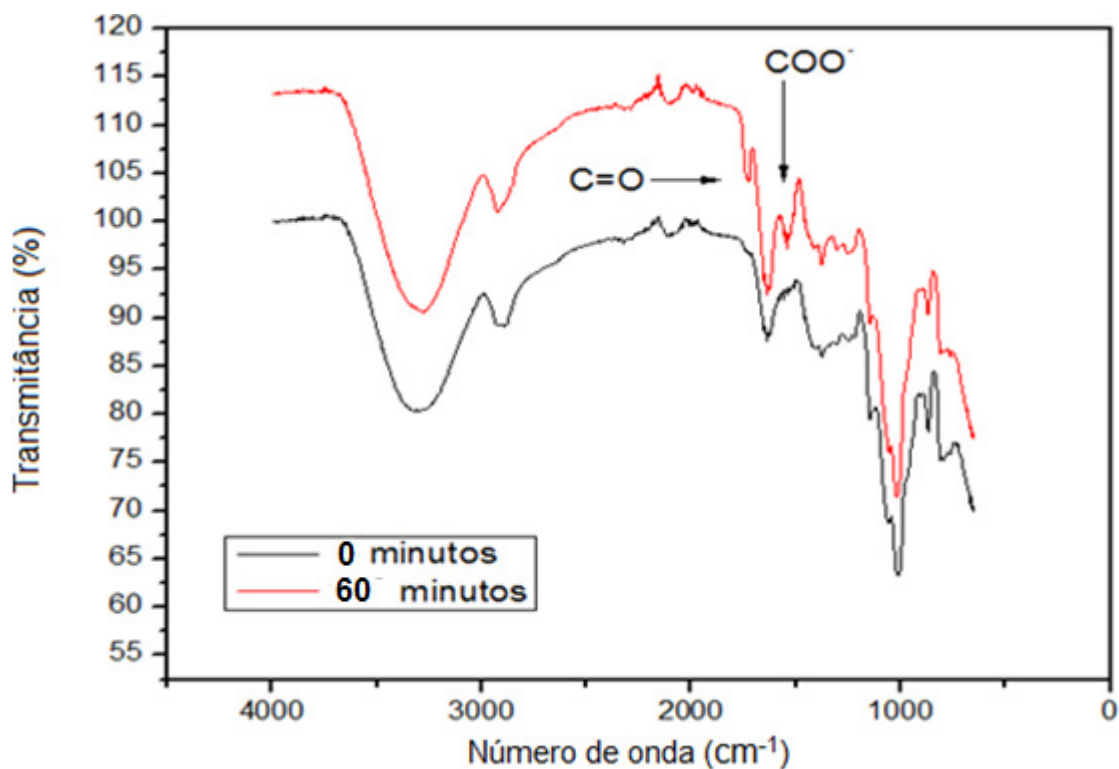


Figura 2.7. Comparação dos espectros FTIR da goma guar inicial ( $T_0$ ) e com 60 minutos ( $T_{60}$ )

Tabela 2.1. Estiramentos que presentes nas medidas das soluções

Tempo (min)	Estiramento ( $\text{cm}^{-1}$ )	Estiramento ( $\text{cm}^{-1}$ )
	C = O (carbonila)	COOH (carboxila)
0	—	—
30	1733	—
60	1733	1545
120	1730	1545

Os espectros de FTIR sugerem a hidrólise da ligação  $\alpha$  ( $1 \rightarrow 6$ ) da goma guar, motivada pela degradação mecânica da cadeia. A quebra dessa ligação libera, em meio aquoso, o monossacarídeo D-galactose, conforme representado na Figura 2.8. Duas

evidências são bem determinantes para o mecanismo de degradação da goma guar. A primeira é o aparecimento do estiramento  $1733\text{ cm}^{-1}$ , relativo ao grupo carbonila,  $\text{C}=\text{O}$ , dos aldeídos (Figura 2.7) (YEOM e LEE, 1998). Isso porque os monossacarídeos, como a D-galactose, em meio aquoso, sofrem mutarrotação. Assim, o monossacarídeo de cadeia aberta apresenta o grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), característico da função orgânica aldeído, que não está presente no biopolímero goma guar. A mutarrotação envolve o Carbono 1, que possui o grupo aldeído, denominado carbono anomérico, com o Carbono 5, conforme Figura 2.9 (ISABELL e PIGMAN 1938; ACREE, SHALLENBERGER e MATTICK, 1968). Com a secagem da goma guar, a D-galactose apresenta cadeia aberta, resultante da sua degradação, sob escoamento turbulento, o que é caracterizado pelo grupo aldeído após 30 minutos. Esse mecanismo é reforçado pela segunda evidência, que consiste no aparecimento do estiramento  $1543\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 3), representativo do ânion carboxilato, resultante da oxidação do grupo carbonila, do aldeído (HONG, GUANG-HAO e CHII, 2007; CABAISS e MCVEY, 1995).

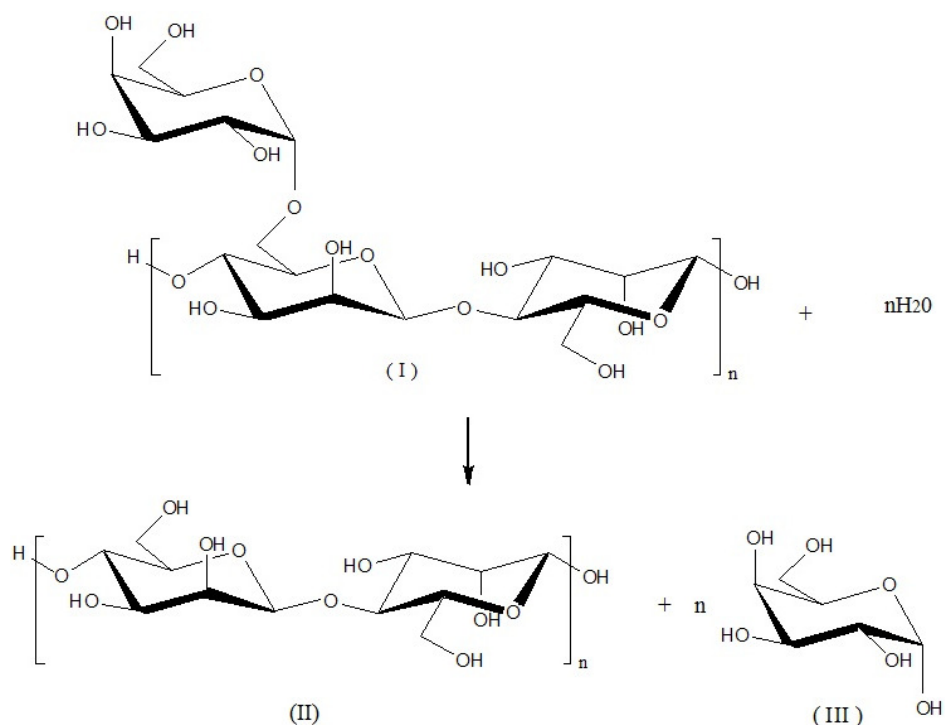


Figura 2.8. Degradação da goma guar ( I ) pela hidrólise da ligação glicosídica  $\alpha(1\rightarrow6)$  liberando a cadeia principal formada pela D - manose ( II ) e o monossacarídeo D - galactose ( III ).



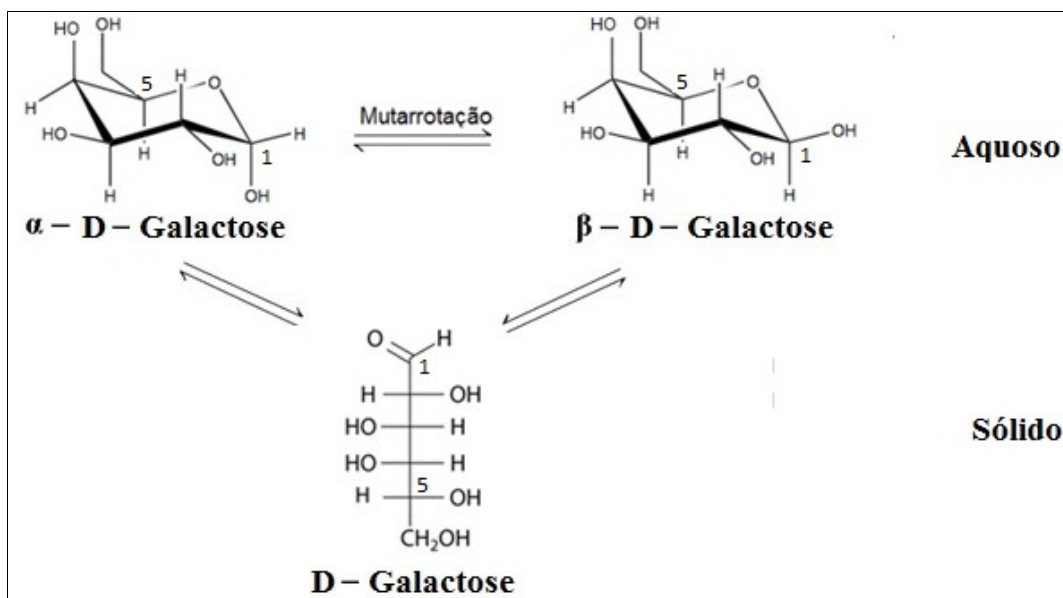


Figura 2.9. Mutarrotação do monossacarídeo D-galactose

## 2.5 Conclusões

A alteração na coloração da mistura concentrada, após o processo de centrifugação, sugere a degradação do agente redutor de arraste, pois, quanto mais degradado, mais os resíduos menores são suscetíveis à oxidação. A oxidação dos resíduos de carboidratos está condicionada à presença do grupo carbonila livre, o que só ocorre em moléculas menores, derivadas da degradação do polissacarídeo presente na goma guar (EVANS e BUEHLER, 1925).

Ademais, observa-se que a amostra  $T_0$  da solução polimérica – amostra da solução não submetida ao cisalhamento das bombas – apresentou viscosidade ligeiramente superior à amostra da solução submetida ao teste após 120 minutos ( $T_{120}$ ). Essa diferença entre os resultados das amostras  $T_0$  e  $T_{120}$  foi provocada pela degradação da amostra.

Inicialmente, o escoamento foi promovido apenas com o solvente, água de torneira, na bancada experimental. Ao adicionar o polímero goma guar de modo a proporcionar à solução final a concentração de 400 ppm,  $t^* = 0$ , observa-se a redução

de arraste de 45% nos primeiros minutos. Com o passar do tempo, a redução do arraste diminui devido à degradação polimérica. O mesmo efeito é percebido na redução da potência demandada pelas bombas. Assim, constata-se uma redução significativa na demanda de potência após a adição da goma guar, que diminui ao longo do tempo devido à degradação da goma guar.

Os resultados de FTIR confirmam a degradação da cadeia carbônica da goma guar e reforçam a diminuição da massa extraída e da massa molar intrínseca.

A capacidade de redução de arrasto reduz à medida que a goma guar se degrada devido às interações mecânicas nos escoamentos turbulentos. Nesse regime de escoamento, os aditivos poliméricos são expostos a fortes tensões de alongamento e de cisalhamento. Após 30 minutos em escoamento, a goma guar começa a degradar. O meio aquoso promove hidrólise da ligação  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) da goma guar, a qual libera o monossacarídeo D-galactose, que, em meio aquoso, sofre interconversão das formas cíclicas alfa e beta, passando pela cadeia aberta. A técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio é eficiente para monitorar a degradação do polímero durante o escoamento. Durante a degradação, ocorre o aparecimento de um estiramento em 1543  $\text{cm}^{-1}$ , característico do ânion carboxilato, resultante da oxidação do grupo carbonila, do aldeído, constatado visivelmente pela mudança de cor do polímero.

## CAPÍTULO III: Análise Térmica e Espectroscópica da Degradação da Goma Guar Submetida a Escoamento Turbulento



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/ijbiomac>



### Thermal and spectroscopic analyses of guar gum degradation submitted to turbulent flow



Marcus Vinícius Lisboa Motta <sup>a,b</sup>, Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro <sup>a</sup>, Emanuel José Bassani Muri <sup>a</sup>, Bruno Venturini Loureiro <sup>c</sup>, Michell Luiz Costalonga <sup>a,b</sup>, Paulo Roberto Filgueiras <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Federal University of Espírito Santo, – Chemistry Department, Vitória, Av. Fernando Ferrari, 514, P. O. Box: 29075-910, Goiabeiras, Vitória, ES, Brazil

<sup>b</sup> Faculdade do Centro Leste, Rodovia ES-010, Km 6.5, P. O. Box: 29173-087, Manguinhos, Serra, ES, Brazil

<sup>c</sup> Federal University of Espírito Santo, Mechanical Engineering Department, Vitória, Av. Fernando Ferrari, 514, P. O. Box: 29075-910, Goiabeiras, Vitória, ES, Brazil

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 21 December 2018

Received in revised form 27 February 2019

Accepted 4 March 2019

Available online 05 March 2019

##### Keywords:

Guar gum

Drag reduction

<sup>13</sup>C NMR

#### ABSTRACT

In this paper, a 400 ppm aqueous solution of guar gum polysaccharide was submitted to a turbulent flow regime in order to monitor molecular degradation and drag reduction. Guar gum samples were isolated and analyzed by spectroscopic, thermoanalytical and viscosimetric techniques. The drag reduction promoted by guar gum is compromised as the polysaccharide undergoes degradation. Viscosimetric analysis of guar gum showed a reduction in viscous molecular mass. Mid-infrared spectra and hydrogen nuclear magnetic resonance suggest that mechanical degradation promotes hydrolysis of the glycosidic bond  $\alpha$  (1  $\rightarrow$  6) releasing (D)-galactose owing to the appearance of the carbonyl functional group. Thermal analysis revealed the reduction of the polysaccharide's thermal stability by reduction of the polymer chain. A comprehensive analysis of these combined parameters affords a foundation for the development of more efficient biopolymers in the context of improved drag reduction.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 3.1 Introdução

O fluido que escoar na parte interna de tubulações sofre perda de energia ou perda de carga devido a suas características reológicas, ao escoamento turbulento e ao atrito sofrido com as paredes internas da tubulação, fato que incentiva tal fluido chegar ao seu destino com baixa pressão e obriga a colocação de unidades de bombeamento ao longo da tubulação e/ou aumento da potência de bombas para promover o escoamento do fluido (FOX, MCDONALD, PRICHARD et al., 2018).

A perda de carga em uma tubulação pode ser classificada como localizada, o que se caracteriza por ser uma perda devido a um obstáculo na tubulação, tais como joelhos, bifurcações, diminuição ou aumento brusco de área de escoamento, entre outros; ou como sendo perda de carga distribuída devido ao atrito do fluido em escoamento com a parede da tubulação (o que é agravado com o aumento da rugosidade interna da tubulação e da viscosidade do fluido) (FOX, MCDONALD, PRICHARD et al., 2018).

Por isso, estudos sobre como diminuir tais perdas de carga vêm sendo realizados. Toms (1948) começou a desenvolver uma técnica de redução de arraste através de adição de pequenas quantidades de polímeros de alta massa molecular em escoamento turbulento. Tal técnica, desde então, vem sendo inquirida, aperfeiçoada e aplicada vastamente nas indústrias, reduzindo custos e aumentando a produtividade.

Existem, hoje, várias formas de redução de arraste através de adição de substâncias no fluido em escoamento, tais como a redução por adição de polímeros de alta massa molecular, por adição de surfactantes e por injeção de gases (LI, KAWAGUCHI, YU et al., 2007; TOMS, 1948).

Polímeros são macromoléculas formadas pela união de pequenas moléculas denominadas monômeros, que podem ser iguais ou diferentes, mantendo uma repetição uniforme e constante. O número  $N$  de monômeros na molécula pode ser muito grande, normalmente, da ordem de  $10^5$ , o que significa que a massa molar é também muito grande, normalmente, da ordem de  $10^6$  a  $10^7$  g.mol<sup>-1</sup>. Não raro, essas moléculas são bastante flexíveis. Com exceção de alguns grupos volumosos na cadeia polimérica, por exemplo, fenila ou anéis de monossacarídeos, o polímero torna-se mais rígido. No que

diz respeito à redução do arraste, foram investigados, sobretudo, polímeros solúveis em água.

Um dos problemas envolvidos no uso de polímeros é a sua degradação em escoamentos turbulentos. Essa ruptura na cadeia polimérica manifesta-se por conta das reações químicas, radiação, calor, bactérias ou forças mecânicas. Em um escoamento turbulento utilizando polímeros redutores de arraste, é provável que algumas das moléculas possam se romper se a tensão for alta o suficiente. Nessa perspectiva, este trabalho visa à compreensão do mecanismo degradação da goma guar, um biopolímero, usado como redutor de arraste em escoamento turbulento.

### **3.2 Objetivos Específicos**

Medir as massas molares da goma guar extraída da solução submetida ao escoamento turbulento, em intervalos de tempo.

Relacionar as massas molares calculadas, a partir da viscosidade intrínseca, e a degradação do polímero ao longo do tempo de escoamento.

### **3.3 Metodologia**

Para isolar o polímero na solução, foram adicionados 400 mL de etanol a 800 mL da solução polimérica, sob agitação por um minuto. Logo após, a solução foi deixada em repouso por 2 minutos. Em seguida, o sobrenadante (Figura 3.1) foi retirado e secado em um dessecador a vácuo, em temperatura ambiente, durante 24 horas, numa capsula de vidro (Figura 3.2).

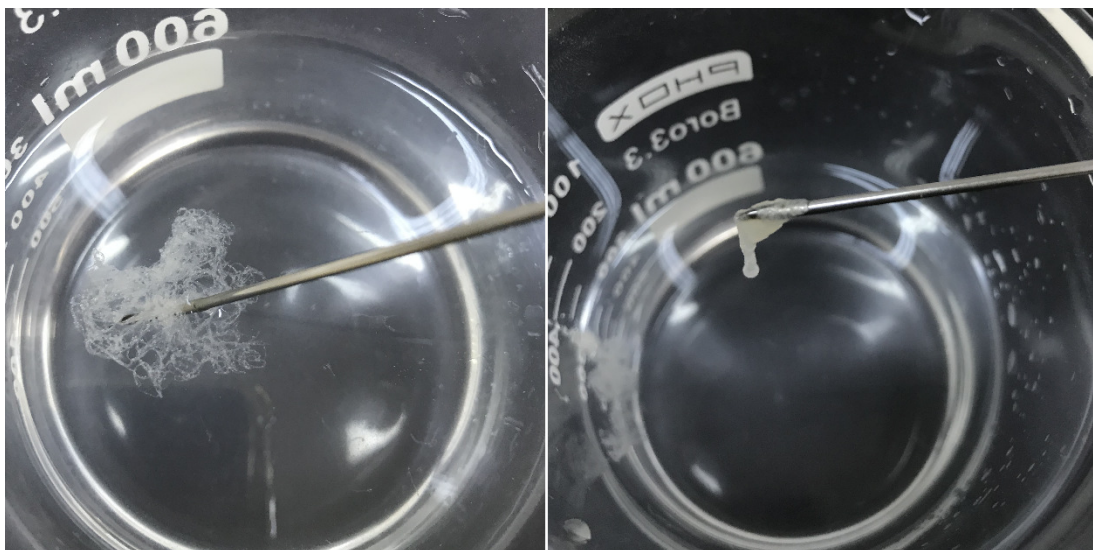


Figura 3.1. Extração da cadeia principal da goma guar

O sobrenadante seco corresponde à cadeia principal degradada, que foi utilizada para as análises.

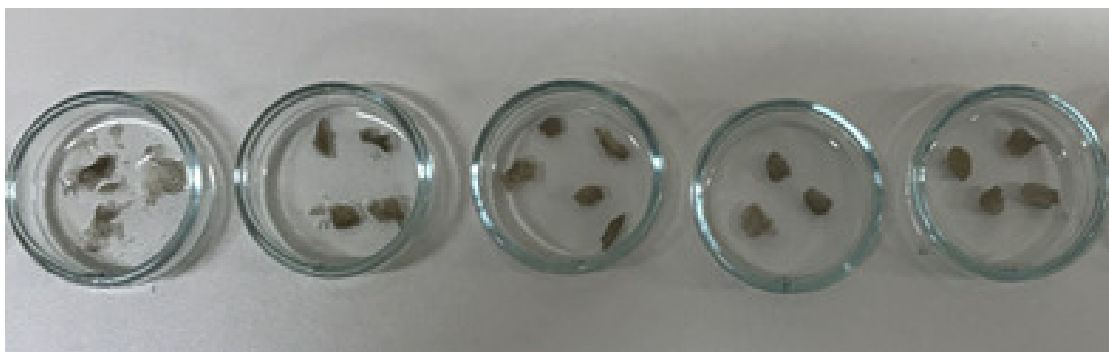


Figura 3.2. Amostras secas utilizadas para as análises

### 3.3.1 Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca foi determinada através de um viscosímetro capilar Ostwald Cannon-Fenske, no LAMEFT e as viscosidades cinemáticas foram obtidas pela multiplicação do tempo médio de fluxo, em segundos, pela constante do capilar utilizado a 25°C.

### 3.3.2 RMN de $^{13}\text{C}$ no Estado Sólido

As análises por RMN de  $^{13}\text{C}$ , para a amostra inicial e com 60 minutos, efetuaram-se em temperatura ambiente com a utilização de um espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz, operando em frequências de 399,73 MHz para prótons (hidrogênios) e 100,52 MHz para  $^{13}\text{C}$ , o que corresponde a um campo magnético de 9,4 T, no LMC. Utilizou-se uma sonda de radiofrequência (RF) de tripla ressonância com rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro, apropriada para experimentos com CP e MAS em frequências de rotação de até 18 kHz. Como sinal de referência para os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , foi utilizado o pico associado aos grupos metila no espectro do hexametilbenzeno (HMB), o qual possui deslocamento químico igual a 17,3 ppm em relação à referência primária para  $^{13}\text{C}$ , que é o pico único observado no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do tetrametilsilano (TMS).

### 3.3.3 Análise Térmica

Análises térmicas de goma guar, no início ( $T_0$ ) e sob escoamento turbulento com 60 minutos ( $T_{60}$ ) e com 120 minutos ( $T_{120}$ ), foram realizadas com as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de análise termogravimétrica (TGA), no NCQP. Obtiveram-se as medidas de DSC pelo equipamento da TA Instruments, modelo Q200 DSC. As amostras em pó de goma guar foram pesadas ( $1.3500 \pm 0.0001$ ) mg em cuba de alumínio e colocadas no instrumento DSC. Para tanto, uma panela de alumínio vazia foi considerada como referência. Todas as medições foram realizadas a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  usando uma panela de alumínio. A mudança no fluxo de calor da goma guar ( $T_0$ ) e as amostras parcialmente hidrolisadas ( $T_{60}$  e  $T_{120}$ ) foram analisadas em uma faixa de temperatura de 80 a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ , sob atmosfera de nitrogênio. Medições TGA de goma guar ( $T_0$ ) e com a goma guar submetida a escoamento turbulento com 60 minutos ( $T_{60}$ ) e com 120 minutos ( $T_{120}$ ) foram implementadas ao ar por meio do equipamento da TA Instrumentes, modelo SDT Q600, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  em uma faixa de temperatura de 20-600  $^{\circ}\text{C}$ , em fluxo de ar.



### 3.4 Resultados e Discussão

#### 3.4.1 Massa Extraída

Após secagem da amostra da cadeia principal degradada (Figura 3.3), fizeram-se os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), Viscosidade Intrínseca, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no estado sólido e espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

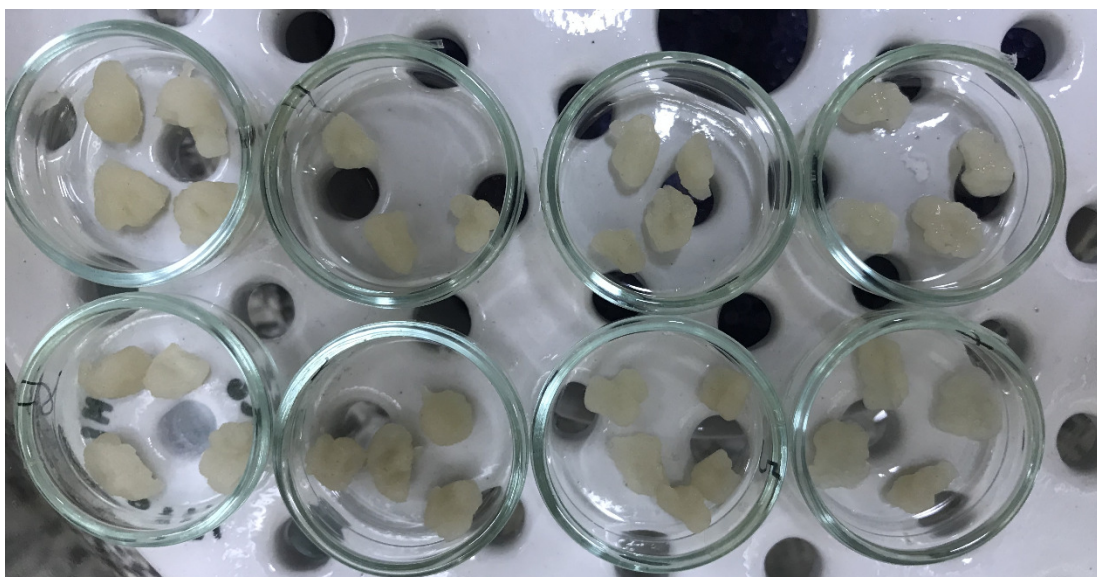


Figura 3.3. Amostras extraídas da cadeia principal goma guar degradada

Uma das primeiras evidências experimentais da degradação da cadeia polimérica da goma guar, submetida a escoamento turbulento, foi a diminuição da massa extraída do biopolímero, ao longo do tempo.

A maior massa extraída foi a amostra inicial, que não sofreu degradação. Observa-se que a massa extraída diminui com o tempo de escoamento. A porcentagem das massas extraídas em relação à massa máxima obtida no tempo zero está na Tabela 3.1.



Tabela 3.1. Porcentagem (%) em Massa da Goma Guar Extraída sob Escoamento Turbulento

<b>Tempo (minutos)</b>	<b>% em massa extraída</b>
0	100,0
30	75,2
60	67,2
90	61,9
120	58,3

### 3.4.2 Viscosidade Intrínseca

As viscosidades intrínsecas medidas de três amostras estudadas são apresentadas na Tabela 3.2, juntamente com as massas. De acordo com a relação de Mark-Houwink (Equação 5), a viscosidade intrínseca do polímero varia com a massa molecular de tal forma que os dois parâmetros K e a estão relacionados com a rigidez do polímero.

A viscosidade intrínseca e sua associação com a massa molecular foram utilizadas como parâmetro de análise da degradação mecânica da cadeia polimérica. As parcelas de viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) pela concentração C foram usadas para obter as viscosidades intrínsecas. Os resultados estão na Figura 3.4.

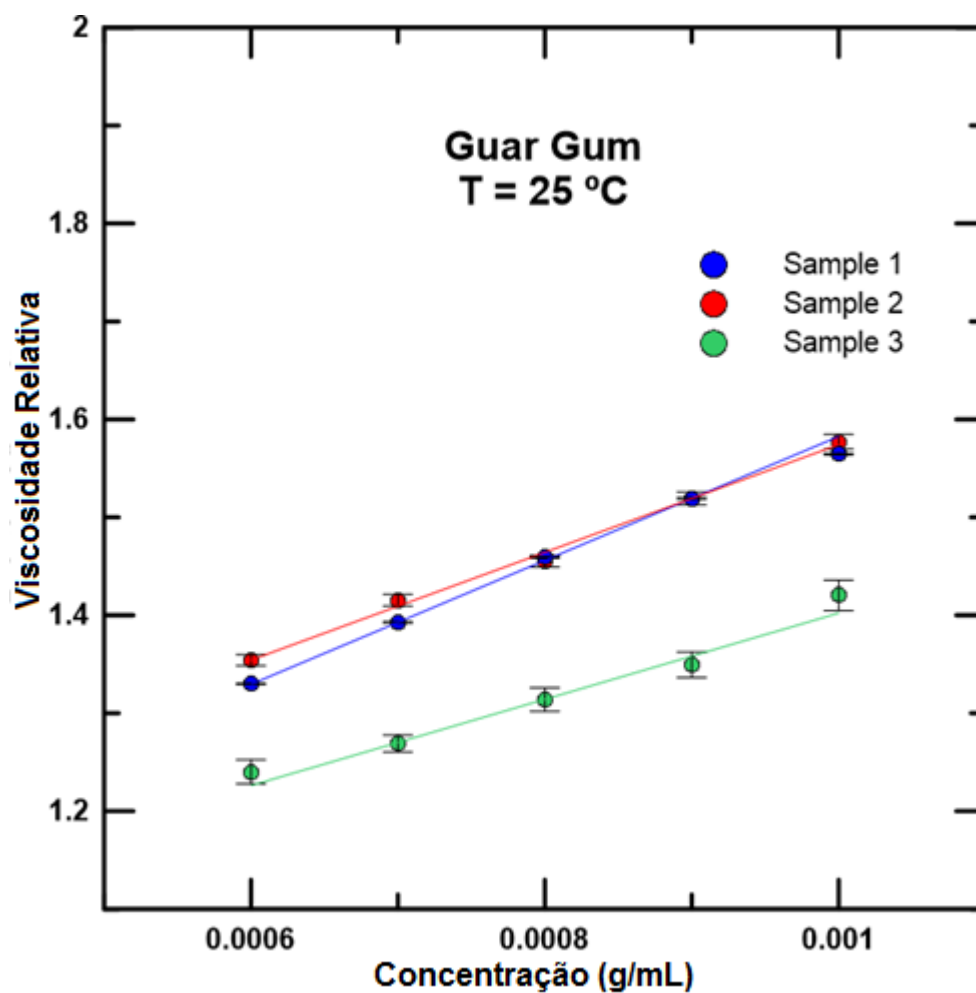


Figura 3.4. Gráfico de viscosidade relativa ( $\eta_{rel}$ ) pela concentração  $C$  para as três amostras

Os valores da viscosidade intrínseca e da massa molecular calculado ( $M_v$ ) da equação de Mark-Houwink, juntamente com os respectivos coeficientes de determinação, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Viscosidades intrínsecas e massas moleculares.

Tempo (min)	$[\eta]$ ( $ml/g$ )	$\overline{M}_v$	$r^2$
0	632,63	$5,85 \cdot 10^5$	0,9960
60	549,9	$4,83 \cdot 10^5$	0,9906
120	440,31	$3,56 \cdot 10^5$	0,9911

A diminuição da massa molar, determinada a partir da viscosidade intrínseca, é uma evidência da redução da cadeia polimérica, consequência da degradação por cisalhamento.

### 3.4.3 RMN de $^{13}C$ no Estado Sólido

Os deslocamentos químicos presentes nos espectros de RMN correspondentes a cada pico permitem a sua associação às componentes principais presentes nas moléculas dos carboidratos. Os picos designados pela letra C com numeração de 1 a 6, da Figura 3.5, representam os sinais associados aos diferentes carbonos presentes na goma guar, o que contribui para uma região do espectro de 60 a 105 ppm. O sinal de alta frequência a cerca de 174 ppm é consistente com o grupo  $-COOH$  e indica a presença de grupo carbonílico.

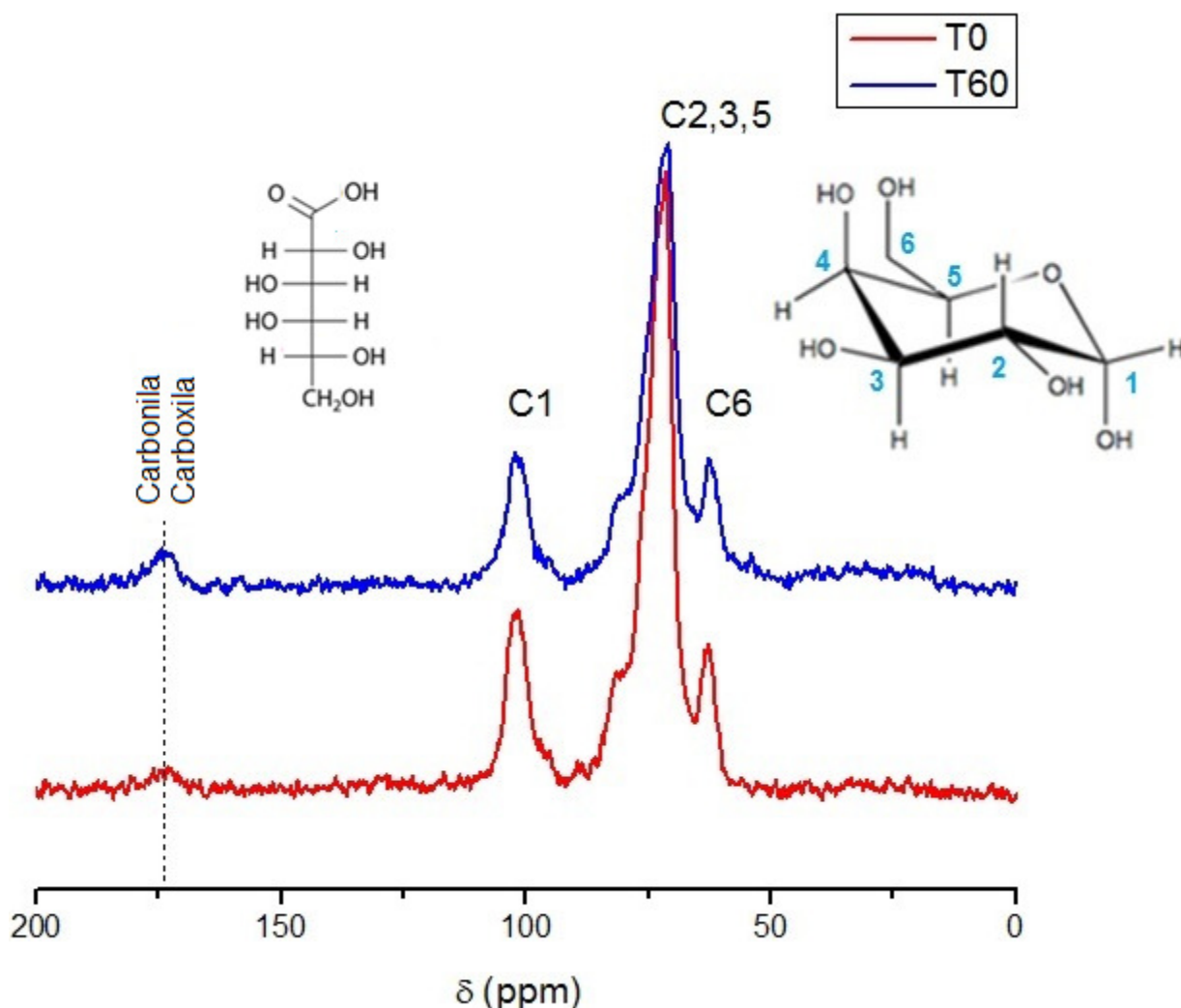


Figura 3.5. Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido da goma guar

A partir das intensidades (áreas) desses picos apresentados na Tabela 3.3, é possível estimar as contribuições de cada componente para o espectro em questão (HATFIELD, MACIEL, ERBATUR et al., 1987; CONTE, SPACCINI e PICCOLO, 2004; JOHNSON e SCHMIDT-ROHR, 2014).

Tabela 3.3. Intensidades (áreas) desses picos do RMN para a Goma Guar

Amostra	Área ( $\times 10^6$ )		
	C1	C2,3,5	Carbonila
<b>T0</b>	2,05	6,14	0,279
<b>T60</b>	1,44	4,00	0,430

A diminuição da área dos picos C1 e C2,3,5 indicam a redução dos anéis na cadeia principal, o que comprova a degradação macromolécula durante o tempo. A cadeia polimérica perde os monossacarídeos D-galactose pela hidrólise da ligação  $\beta$  (1  $\rightarrow$  6).

### 3.4.4 Análise Térmica

O termograma DSC (Figura 3.6) mostra o comportamento térmico da goma de guar inicial em 60 e 120 minutos ( $T_0$ ,  $T_{60}$  e  $T_{120}$ , respectivamente) após serem bombeadas no regime de escoamento turbulento.

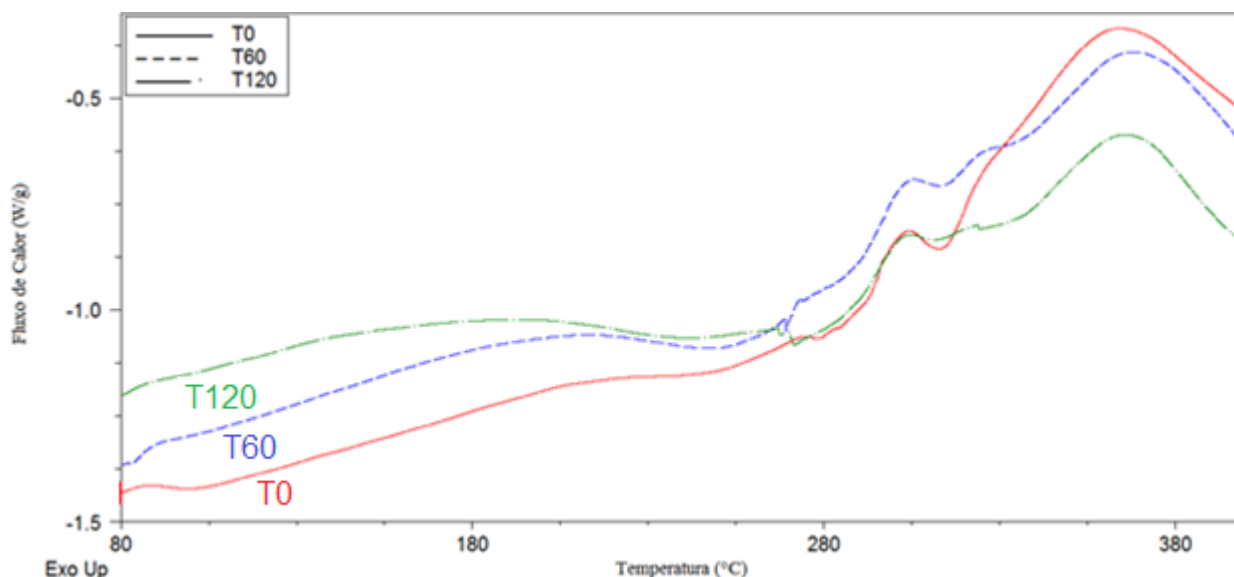


Figura 3.6. Termograma DSC da goma guar antes e após o escoamento turbulento

Para a goma guar natural, os picos endotérmicos foram detectados a 245°C e 313 °C, e o pico exotérmico foi detectado a 368 °C. As temperaturas associadas a todos os picos são apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Comportamento térmico de amostras da goma guar submetidos a escoamento turbulento

Amostra	Picos de temperatura Endotérmico	Pico de temperatura Exotérmico
T <sub>0</sub>	245°C; 312°C	364°C
T <sub>60</sub>	248°C; 313°C	368°C
T <sub>120</sub>	241°C; 312°C	366°C

O primeiro pico endotérmico corresponde ao início da decomposição da goma guar, enquanto o segundo pico endotérmico corresponde à energia de ativação para o início da decomposição oxidativa. O pico exotérmico mostrado na curva DSC corresponde à decomposição térmica e oxidativa contínua da goma guar (Ramos-Sanchez et al., 1988; Rey et al., 1988). A pirólise de polissacarídeos inicia-se pela quebra aleatória de ligações glicosídicas, seguida por mais decomposição. O amplo pico de decomposição de goma guar a 245 °C pode ser devido à clivagem de unidades de (D)-galactose e (D)-manose da molécula de goma guar. Picos exotérmicos foram observados em torno de 366 °C. Por outro lado, não se observou a diminuição na temperatura de decomposição e degradação oxidativa do polímero. A não variação das temperaturas de decomposição e de degradação oxidativa pode ser correlacionada à manutenção da cadeia polimérica principal, formada pelas (D)-manoses (Hirata & Nishimoto, 1991; Basch & Lewin, 1974). O fluxo de calor nas etapas endotérmica e exotérmica aumenta e diminui, respectivamente, à medida que a degradação da goma guar acontece. Com a clivagem da ligação glicosídica (evento 1), diminui-se o número de grupos (D)-galactose, o que provoca o aumento do fluxo de calor no processo de decomposição, pois restam as ligações entre as moléculas de (D)-manose da cadeia polimérica principal (Tabela 3.5). Tal constatação pode ser comprovada pela diminuição durante a degradação

oxidativa (evento 2) para a amostra inicial, devido ao maior número de grupos na macromolécula.

Tabela 3.5. Fluxo de calor no evento 1 (clivagem da ligação glicosídica) e no evento 2 (degradação oxidativa).

Amostra	Fluxo de calor ( $\text{W.g}^{-1}$ )	
	Evento 1	Evento 2
$T_0$	0,1359	0,4775
$T_{60}$	0,2713	0,3018
$T_{120}$	0,2816	0,2355

Análises termogravimétricas de goma de guar inicial e após 60 minutos e 120 minutos de escoamento turbulento são representadas na Figura 3.7, pelos gráficos da termogravimetria derivada (DTG), a qual fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação a temperatura.

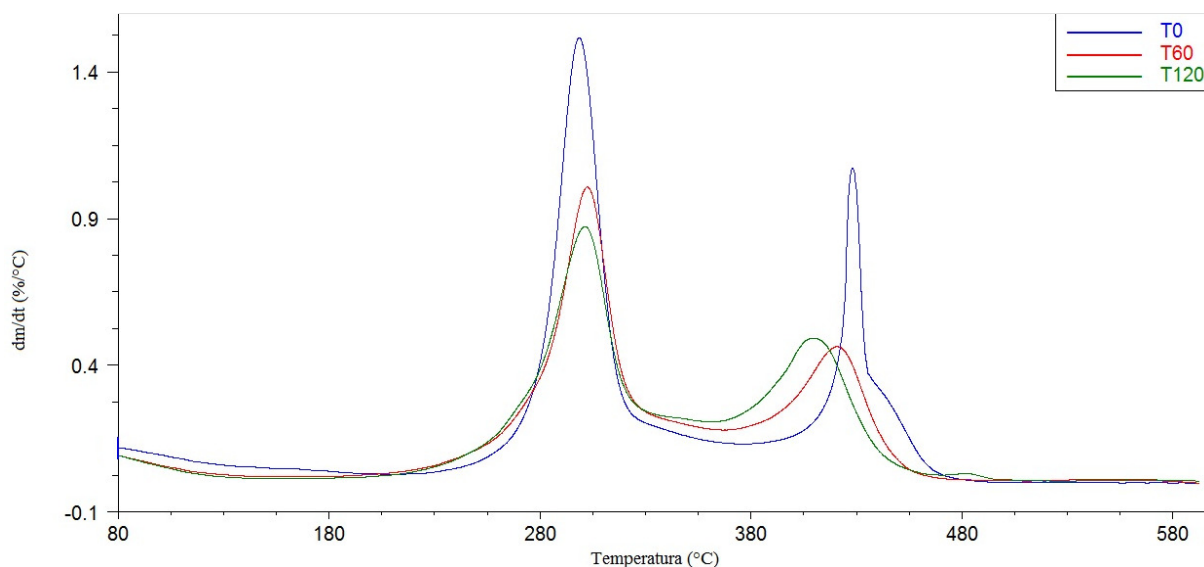


Figura 3.7. Termogravimetria derivada (DTG) das amostras de Goma Guar

O primeiro evento térmico em destaque, por volta de 300 °C, ocorre com a diminuição da perda de massa referente à degradação da goma guar, pela quebra da

ligação glicosídica da cadeia principal com a (D)-galactose, durante o escoamento turbulento. O segundo evento, referente à degradação oxidativa, também ocorre com a perda de massa e a temperaturas menores, devido ao menor número de grupos no polímero, decorrente da hidrólise no escoamento.

### 3.5 Conclusão

A diminuição da massa molar, determinada a partir da viscosidade intrínseca, é uma evidência da redução da cadeia polimérica, consequência da degradação pela perda da galactose. Nessa perspectiva, a redução da viscosidade da solução pode ser atrelada à redução da massa molar do polímero.

À medida que a cadeia polimérica se degrada, resíduos de D-galactose liberados são solubilizados na solução aquosa. Como tais resíduos são solúveis em etanol, no momento da extração, há uma diminuição das cadeias poliméricas, reduzindo-se a massa extraída.

A goma guar usada como redutor de arrasto em escoamento turbulento apresenta eficiência comprometida pela hidrólise da ligação glicosídica entre a D-manose e a D-galactose por conta da degradação mecânica de sua macromolécula durante o escoamento turbulento. Nesse sentido, a minoração das massas extraídas das amostras coletadas durante o processo de escoamento, para um mesmo volume de solução, são as primeiras evidências da degradação do polissacarídeo. Com efeito, as medidas de viscosidade ratificam o observado por meio da determinação da massa molar intrínseca, que diminui ao passo que a molécula é degradada. Outrossim, medidas espectroscópicas de FTIR e RMN indicam que o mecanismo de degradação acontece através da hidrólise da ligação  $\beta$  (1  $\rightarrow$  6) entre a cadeia principal, formada por molécula de D-manose, e a D-galactose. O processo ocorre com a liberação gradual das moléculas de D-galactose. O aparecimento de um estiramento em  $1543\text{ cm}^{-1}$  e  $1733\text{ cm}^{-1}$ , do FTIR, característico dos grupos carbonila e carboxila, respectivamente, mostram que a D-galactose liberada teve seu grupo carbonila oxidado à carboxila. Evidência esta confirmada pela análise de RMN, no estado sólido, indicativa do aparecimento do pico 174 ppm, caracterizador dos grupos oxidados carbonila e carboxila. Ademais, a contração das áreas dos picos na espectroscopia de RMN, referentes aos carbonos C1



e C2,3,5, confirmam a diminuição dos anéis na macromolécula. A análise térmica, por meio das técnicas de TGA e DSC, revela que as perdas de massa e as energias envolvidas, respectivamente, nos eventos térmicos, mitigam-se à medida que a macromolécula é degradada, o que corrobora as análises espectroscópicas.

#### **4. CONCLUSÃO GERAL**

A diminuição da eficiência nos processos de redução de arraste são decorrentes da degradação das moléculas da goma guar, conforme demonstrado por evidências físicas nas amostras, massa extraída, técnicas espectroscópicas e termoanalíticas. Os Capítulos II e III apresentam os resultados experimentais que permitiram as conclusões descritas.

A Química fornece ferramentas, que podem auxiliar na identificação das causas da diminuição da eficiência dos polímeros redutores de arraste, como neste trabalho, que apresenta o mecanismo de degradação da goma guar, por esforços mecânicos nas macromoléculas. A diminuição da cadeia carbônica, limita o processo, que possui grandes aplicações na grande área da Mecânica dos Fluidos. Além de apresentar evidências determinantes para a elucidação do mecanismo de degradação, o trabalho esclarece hipóteses equivocadas da degradação da goma guar, submetida a escoamento turbulento, como a desagregação das macromoléculas.

A partir das evidências da degradação molecular, trabalhos futuros podem reforçar quimicamente os grupos degradados nas macromoléculas para aumentar a eficiência na redução de arraste, novos polímeros podem ser desenvolvidos com estruturas menos suscetíveis a cisões e outras macromoléculas podem comerciais podem ser analisadas.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACREE, T.E., SHALLENBERGER, R.S. , MATTICK, L.R. Mutarotation of D-galactose. Tautomeric composition of an equilibrium solution in pyridine. *Carbohydr. Res.*, **6** (4), 498 – 592, 1968.

BARNES, J.F, HUTTON, J. F., WALTERS, K. An introduction to rheology, 3<sup>a</sup> Ed. Amsterdã: Elsevier Science Publishers B. V, 1993. 67p.

BEMILLER, J.N., WHISTLER, R.L. Industrial gums: polysaccharides and their derivatives, 3<sup>a</sup> Ed. New York: Academic Press, 1993. 642p.

BEREZINA, N.; MARTELLI, S. M. CHAPTER 1 Bio-based polymers and materials. In Renewable Resources for Biorefineries, London: Royal Society of Chemistry, 2014. 28p.

BESSA, K. L. Redução de Arrasto por Adição de Polímeros em Escoamento Pulsátil Laminar e Turbulento em Leitos Arteriais Caldaís em Ratos Normotensos e Hipertensos e Tubos Rígidos. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. 137p.

BIZOTTO, V. C., ALKSCHBIRS, M. I., SABADINI, E. Uma revisão sobre o efeito toms – o fenômeno onde macromoléculas atenuam a turbulência em um líquido. *Quím. Nova*, **34**, 4, 658 - 664, 2011.

BONAGAMBA, T. Espectroscopia de alta resolução em sólidos por ressonância magnética nuclear. Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991. 141p.

BRYCE, D. L., BERNARD, G. M., GEE MY., LUMSDEN, M. D. , EICHELE K., WASYLISHEN, R. E. Practical aspects of modern routine solid-state multinuclear

magnetic resonance spectroscopy: one-dimensional experiments. *Can. J. Anal. Sci. Spect.*, **46** (2) 46 - 81, 2001.

BURGER, E. D., CHORN, L. G. Studies of drag reduction conducted over a broad range of pipeline conditions when flowing prudhoe bay crude oil, *J. Rheol*, **24**, 603 - 626, 1980.

CABAISS, S. E., MCVEY, I. F. Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic monocarboxylates. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **51**, 2385 - 2395, 1995.

CARLSON, W.A., ZIEGENFUSS E.M., OVERTON, J. D. Compatibility and manipulation of guar gum. *Food Technol*, **16**, 50 – 54, 1962.

CHEN, X., ZHA, D., XIU, J., LIAO, Y., CUI, K., LIN, H., JIAN, Z., HU, F., HUANG, X., ZHOU, B. e HUANG, Q. “A new hydrodynamic approach by infusion of dragreducing polymers to improve left ventricular function in rats with myocardial infarction”, *Int. J. Cardiol.*, **147**, 112 - 117, 2011.

CIPRIANO, D. F. Análise quantitativa dos teores de lignina e celulose em materiais de biomassa por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física, Universidade de Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. 127p.

COELHO, E. C. Estudo de mucilagem e fibra naturais (quiabo) como redutores de arrasto em escoamentos com altos números de Reynolds. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016. 80 p.

CONTE, P.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. State of the art of CPMAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy applied to natural organic matter. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, **44**, 215 – 223, 2004.

DE ANGELIS E., CASCIOLA C. M., L'VOV, V. S., PROCACCIA I., TIBERKEVICH V. Drag Reduction by a Linear Viscosity Profile, *Physical Review E*, **70**, 055301-1 – 055301-4, 2004.

DOSUNMU, I.T., SHAH, S.N. Turbulent flow behavior of surfactant solutions in straight pipes, *J Pet Sci Eng*, **124**, 323 – 330, 2014.

DUBIEF, Y.; WHITE, C. M.; TERRAPON, V. E.; SHAQFEH, E. S. G.; MOIN, P. LELE, K. On the coherent drag-reducing and turbulence-enhancing behaviour of polymers in wall flows, *J. Fluid Mech*, **514**, 271 - 280, 2004.

DUER, M. J. Introduction to solid-state NMR spectroscopy. 1<sup>a</sup> Ed. Oxford: Wiley-Blackwell, 2005. 368p.

DUJMOVICH, T. e GALLEGOS, A. Drag reducers improve throughput, cut costs, *Offshore*, **65** (12) 1 – 4, 2005. 928p.

EISBERG, R. M.; RESNICK, R. Física Quântica. 9<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979.

ELFAK, A. M., PASS, G.; PHILLIPS, G. O., MORLEY, R. G. The viscosity of dilute solutions of guar gum and locust bean gum with and without added sugars. *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 895 – 899, 1977.

EVANS, W. L., BUEHLER, C. A. Mechanism of Carbohydrate Oxidation. II. The Oxidation of D-Galactose. *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (12), 3098 – 3101, 1925.

FABULA, G. Fire-fighting benefits of polymeric friction reduction, *Trans ASME Journal of Basic Engineering*, **93**, 453-455, 1971.

FIGUEIREDO, R. C. R., SABADINI, E. Firefighting foam stability: the effect of the drag reducer poly(ethylene) oxide, *Colloids and Surf. A*, **215**, 77 - 86, 2003.

FOX, R. W., MCDONALD, A. T., PRICHARD, P. J., LEYLEGIAN, J. C. Introdução à Mecânica dos Fluidos. 9ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. 32p.

FREITAS, J. C. C. Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Física, Centro Brasileiro de Pesquisas Física, Rio de Janeiro, 2000. 185p.

FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Solid-state nmr methods applied to the study of carbon materials. In: RADOVIC, L. (Ed.). Chemistry & Physics of Carbon. New York: Taylor e Francis Group, 2012. **31**, 85 - 169.

GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações. 2ª Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002. 1004 p.

GLICKSMAN, M. Gum technology in the Food Industry Academic Press. New York: Academic Press, 1969. 590p.

GUIMARAES, A. P.; OLIVEIRA, I. Magnetismo e ressonância magnética em sólidos. São Paulo: Edusp. 2009. 334p.

HAN, W. J. e CHOI, H. J. Role of Bio-Based Polymers on Improving Turbulent Flow Characteristics: Materials and Application, *Polymers*, **9** (6) 209, 2017.

HATFIELD, G. R., MACIEL, E. G., ERBATUR, O., ERBATUR, G. Qualitative and quantitative analysis of solid lignin samples by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.*, **59** (1), 172 – 179, 1987.

HINCH, E. J. Mechanical models of dilute polymer solutions in strong flows, *Phys Fluids*, **20** (10), 22 – 30, 1977.

HOLDSWORTH, S. D. Rheological models use for the prediction of the flow properties of food products: a literature review, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, **71** (3), 139 – 179, 1993.

HONG, C.H., ZHANG, K., CHOI, H.J. YOON, S.M. Mechanical Degradation of polysaccharide guar gum under turbulent flow, *J Ind Eng Chem*, **16**, 178-180, 2009.

HONG, G. X., GUANG-HAO, C., CHII, S. ATR-FTIR and XPS study on the structure of complexes formed upon the adsorption of simple organic acids on aluminum hydroxide. *J Environ Sci*, **19**, 438–443, 2007.

HONORATO, H. A. Estudo da aplicação de RMN de  $^1\text{H}$  em baixo campo na análise de óleos pesados. Monografia de Conclusão de Curso. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009. 78p.

HUGGINS, M. L. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**(11), 2716 – 2718, 1942.

ISABELL, H.S.; PIGMAN, W.W. Pyranose-furanose Interconversions with Reference to the Mutarotations of Galactose, Levulose, Lactulose, and Turanose. *Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **20**, 1938.

IWATA, T. Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics. *Angew. Chem*, **54**, 3210 – 3215, 2015.

JOHNSON, R. L., SCHMIDT-ROHR, K. Quantitative solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR with signal enhancement by multiple cross polarization. *J Magn Reson Imaging*, **239**, 44 – 49, 2014.

KAWANO, Y. In: CANEVAROLO, S. V. J. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007. 40p.

KAY, D.E. Crop and product digest no 3-food legumes. London: Tropical Products Institute, 1979. 450p.

KAYS, S.E., MORRIS, J.B., KIM, Y. Total and soluble dietary fiber variation in cyamopsis tetragonoloba (L.) Taub. (Guar) genotypes. *J. Food Quality*, **29**, 383 – 391, 2006.

KIM, C. A., CHOI, H. J., SUNG, J. H., LEE, H. M., JHON, M. S. Effect of Solubility Parameter of Polymer-Solvent Pair on Turbulent Drag Reduction. *Macromol Symp*, **222**, 169 – 174, 2005.

KIM, C. A., LIM S. T., CHOI, H. J., SOHN, J. I., JHON, M. S. Characterization of Drag Reducing Guar Gum in a Rotating Disk Flow. *J Appl Polym Sci*, **83**, 2938, 2002.

KWAAMBWA, H.M., GOODWIN, J.W., HUGHES, R.W., REYNOLDS, P.A. Viscosity, molecular weight and concentration relationships at 298K of low molecular weight cis-polyisoprene in a good solvent. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.*, **294**, 14 – 19, 2007.

LARSON, R. G. Analysis of polymer turbulent drag reduction in flow past a flat plate. *J Nonnewton Fluid Mech*, **111**, 229 - 250, 2003.

LEVITT, M. H. Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance. 2<sup>a</sup> Ed. Southampton: John Wiley & Sons Ltd, 2008. 713 p.

LI, F. C., KAWAGUCHI, Y., YU, B., WEI, J. J., HISHIDA, K. Experimental study of drag-reduction mechanism for a dilute surfactant solution flow. *Int J Heat Mass Transfer*, **51**, 853 – 843, 2007.

LIM, S.T., CHOI, H.J., CHAN, C.K. Effect of Turbulent Flow on Coil-Globule Transition of  $\lambda$ -DNA. *Macromol Rapid Commun*, **26**, 1237 – 1240, 2005.

LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. 1ª Ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001, 540p.

LUMLEY, J. L. Drag reduction by additives, *Annu. Rev. Fluid Mech*, **1**, 367, 1969.

LUMLEY, J. L. Drag Reduction in turbulent flow by polymer additives. *Journal of Polymer Science Macromolecular Reviews*, **7**, 263 – 290, 1973.

MACKENZIE, K. J.; SMITH, M. E. Multinuclear solid-state nuclear magnetic resonance of inorganic materials. 1ª Ed. Oxford: Elsevier, 2002. 748p.

MACOMBER, R., A complete introduction to modern NMR spectroscopy. 1ª Ed. New York: Wiley-Interscience, 1998. 400p.

MACOSKO, C. W., Rheology: principles, measurements and applications. 1ª Ed. New York: Wiley-VCH, 1994. 568p.

MATHUR, V., MATHUR, N. K. Fenugreek and other lesser known legume galactomannan-polysaccharides: scope for developments. *J Sci Ind Res*, **64**, 475 – 481, 2005.

MERRILL, E. W., HORN, A. F. "Scission of macromolecules in dilute solution: Extensional and turbulent flows", *Polym. Chem.*, **25**, 144 - 146, 1984.

MORGAN, S. E.; MCCORMICK, C. L. Water-soluble copolymers. XXXII: Macromolecular drag reduction. A review of predictive theories and the effects of polymer structure. *Prog Polym Sci*, **15**, 507-549, 1990.



MORRIS, E. R., CUTLER, A.N., ROSS-MURPHY, S.B., REES, D.A., PRICE, J. Concentration and shear-rate dependence of viscosity in 'random coil' polysaccharide solutions. *Carbohydr Polym*, **1**, 5 – 21, 1981.

MOUSSA, T., TIU, C., SRIDHAR, T. Effect of solvent on polymer degradation in turbulent flow. *J Nonnewton Fluid Mech*, **48**, 261, 1993.

ODELL, J. A., KELLER, A., E MILES, M. J. A Method for Studying FlowInduced Polymer Degradations - Verification of Chain Halving, *Polym. Chem.*, **24**, 7 - 10, 1983.

ODELL. J.A., KELLER, A. Flow-induced chain fracture of isolated linear macromolecules in solution. *J. Polym Sci Pol Phys*, **24**, 1889, 1986.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M., MANSUR, H. S. Biomateriais: fundamentos e aplicações. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012. 552p.

PARIJA, S., MISRA, M., MOHANTY, A.K. Studies of natural gum adhesive extracts: an overview. *Polym Rev*, **41**, 175–197, 2001.

PATERSON, R. W. E ABERNATHY, F. H. "Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions", *J Fluid Mech*, **43**, 689 - 710, 1970.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à Espectroscopia. 4ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 61-62, 72-73 p.

PEREIRA, A. S., ANDRADE, R. M., SOARES, E. J. Drag reduction induced by flexible and rigid molecules in a turbulent flow into a rotating cylindrical double gap device: Comparison between Poly (ethylene oxide), Polyacrylamide, and Xanthan Gum. *J Nonnewton Fluid Mech*, **202**, 72 - 87, 2013.

PEREIRA, A. S., MOMPEAN, G., THAIS, L., SOARES, E. J. Transient aspects of drag reducing plane Couette flows. *J Nonnewton Fluid Mech*, **241**, 60 - 69, 2017.

PICOUT, D. R., ROSS-MURPHY, S. B. On the Mark–Houwink parameters for galactomannans. *Carbohydr Polym.*, **70**(2), 145 - 148, 2007.

PREM, D., SINGH, S., GUPTA, P. P., SINGH, J., KADYAN, S.P.S. Callus induction and de novo regeneration from callus in guar (*Cyamopsis tetragonoloba*). *Plant Cell Tiss Org*, **80**, 209 – 214, 2005.

RAO, M. A., RIZVI, S. S. H. Engineering properties of foods. 2<sup>a</sup> Ed. New York: Marcel Dekker. Inc, 1991. 398p.

RICHARDSON, R. K., KASAPIS, S. Rheological methods in the characterization of food biopolymers. *In Developments in Food Science*, **39**, 1 – 48, 1998.

ROBINSON, G., ROSS-MURPHY, S.B., MORRIS, E.R. Viscosity-molecular weight relationships, intrinsic chain flexibility and dynamic solution properties of guar galactomannan. *Carbohydr Res*, **107**, 17 – 32, 1982.

RODRIGUES, R. K., FOLSTA, M. G., MARTINS, A. L., SABADINI, E. Tailoring of wormlike micelles as hydrodynamic drag reducers for gravel-pack in oil field operations. *J. Pet. Sci. Eng.*, **146**, 142 – 148, 2016.

ROLLIN, B., DUBIEF, Y., DOERING, C.R. Variations on Kolmogorov flow: Turbulent energy dissipation and mean flow profiles. *Journal of Fluid Mechanics*, **670**, 204 – 213, 2011.

RYSKIN, G. Turbulent drag reduction by polymers: a quantitative theory. *Phys Rev Lett*, **59**, 2059 - 2062, 1987.

SAVINS, J. G. Drag reduction characteristics of solutions of macromolecules in turbulent pipe flow. *SPE Journal*, **4**, 203 - 204, 1964.

SCHLAKMAN, I.A., BARTILUCCI, A. J. A comparative study of commercially available guar gums. *Drug Stand*, **25**, 149–154, 1957.

SCHRAMM, G. Practical Approach to Rheology and Rheometry. 1<sup>a</sup> Ed. Karlsruhe: Gebrueder Haake, 2000. 290p.

SELLIN, R.H.J., HOYT, J.W., POLLERT, J., SCRIVENER, O. The Effect of Drag Reducing Additives On Fluid Flows And Their Industrial Applications Part 2: Present Applications And Future Proposals. *J. Hydraul. Res.*, **20**, 235, 1982.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F.X., KIEMLE, D.J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7<sup>a</sup> Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 530p.

SINGH, R. P., SINGH, J., DESHMUKH, S. R. E KUMAR, A. The effect of grafted and ungrafted guar gum on turbulent flow of water and on hydraulic conductivity of soil. Proceedings of the IUTAM Symposium on the Influence of Polymer Additives on Velocity and Temperature Fields, 131 - 139, 1985.

SKOOG, D.A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. 8<sup>a</sup> Ed. Thomson Learnin, 2006. 1124p.

SLICHTER, C. P. Principles of Magnetic Resonance. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1996. 680p.

SMITH, M. B., MONTGOMERY, C. T. Hydraulic Fracturing. 1<sup>a</sup> Ed. Florida: Series Editor, 2015. 777p.

SOARES, E. J., SANDOVAL, G. A., SILVEIRA, L., PEREIRA, A. S., TREVELIN, R., e THOMAZ, F. Loss of efficiency of polymeric drag reducers induced by high Reynolds number flows in tubes with imposed pressure, *Phys Fluids*, **27**, 125105-1-125105-23, 2015.

SRICHAMROEN, A. Influence of temperature and salt on viscosity property of guar gum. *Naresuan University Journal*, **15**, 55–62, 2007.

STUART, B. H. Analytical Techniques in Materials Conservation. John Wiley & Sons, 2007. 444p.

TABOR, M., DE GENNES, P. G. A cascade theory of drag reduction. *Europhysics Letter*, **7**, 519 - 522, 1986.

TIPLER, P. Física: mecânica, oscilações e ondas, termodinâmica, vol. 1. 4ª Ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 2000. 652p.

TOMS, B. A. Some observations on the flow of linear polymer solutions through straight tubes at large reynolds numbers, Proceedings of the International Congress of Rheology, Holland, North-Holland, Amsterdam, Section II, 135 - 141, 1948.

VIJAYENDRAN, B.R., BONE, T. Absolute molecular weight and molecular weight distribution of guar by size exclusion chromatography and low-angle laser light scattering. *Carbohydr Polym*, **4**, 299 – 311, 1984.

VIRK, P.S.; Drag reduction fundamentals, *AIChE Journal*, **21**, 625-656, 1975.

WHISTLER, R.L., HYMOWITZ, T. Guar: agronomy, production, industrial use, and nutrition. West Lafayette: Purdue University Press, 1979. 124p.

WHITE, C. M., MUNGAL, M. G. Mechanics and prediction of turbulent drag reduction with polymer additives. *Annu. Rev. Fluid Mech.*, **40**, 235-256, 2008.

YEOM, C. K., LEE, K. H. Characterization of Sodium Alginate Membrane Crosslinked with Glutaraldehyde in Pervaporation Separation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 209 – 219, 1998.

ZHANG, L.M., ZHOU, J.F., HUI, P.S. A comparative study on viscosity behavior of water-soluble chemically modified guar gum derivatives with different functional lateral groups. *J Sci Food Agric*, **85**, 2638 – 2644, 2005.